OPTISCHE ABSORPTION UND EMISSION VON QUECKSILBER BIS ZU TEMPERATUREN VON 1800°C UND DRUCKEN VON 2500 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HERMANN UCHTMANN
aus Bad Harzburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

OPTISCHE ABSORPTION UND EMISSION VON QUECKSILBER BIS ZU TEMPERATUREN VON 1800°C UND DRUCKEN VON 2500 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HERMANN UCHTMANN
aus Bad Harzburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am 30. 6. 1978
Tag der mündlichen Prüfung: 30.6. 1978

Berichterstatter: Prof. Dr. Friedrich Hensel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Heinz Bäßler

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

ZUSAMMENFASSUNG

EINLEITUNG 1

I. APPARATUR

I.1. Prinzip 5

I.2. Autoklav 5

I.3. Zellen und Autoklaveninneres

I.3.1. Quarzzellen 8

I.3.2. Niob-Saphir-Zellen 10

I.3.3. Ofen 13

II. MESSVERFAHREN

II.1. Vorbereiten und Füllen der Zelle 14

II.2. Druck- und Temperaturmessung 15

II.3. Optische Messungen

II.3.1. Messungen mit dem Zeiss Spektralphotometer PMQ II 16

II.3.2. Messungen mit dem Cary Spektralphotometer 17 H 20

III. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

III.1. Messungen bei kleinen Drucken 21

III.2. Messungen bei hohen Drucken 30

III.3. Fehlerdiskussion 39

III.4. Absorptionskanten 42

III.5. Dichte- und Temperaturabhängigkeit des Absorptionsverlaufs 52

IV. MESSUNG DER EMISSION

IV.1. Zusammenstellung der benutzten Gleichungen 59

IV.2. Auswertung der Meßergebnisse 61

V. FOLGERUNGEN UND ABSCHLIESSENDE ZUSAMMENFASSUNG 62

LITERATURVERZEICHNIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0074

Zusammenfassung

Die optische Absorption und Emission von gasförmigem Quecksilber wurde über einen großen Dichtebereich von sehr kleinen Gasdichten bis zu Werten nahe der kritischen Dichte von 5,3 gcm^{-3} gemessen. Dazu wurden Hochdruck- Hochtemperaturküvetten entwickelt, die optische Messungen bis zu Temperaturen von etwa 1800 °C und Drucken von 2500 bar ermöglichten. Für den unteren Temperaturbereich bis 1200 °C wurden Quarzzellen und für die höheren Temperaturen Niob-Saphirzellen verwendet, die in einen Hochdruckautoklaven eingebaut wurden. Die Schichtdicke konnte bis herunter zu $6 \cdot 10^{-4}$ cm variiert werden. Dadurch konnten Absorptionskonstanten von 0,5 cm^{-1} bis zu $1{,}5 \cdot 10^{4}$ cm^{-1} gemessen werden. Die Emission wurde für eine Quecksilberschicht von 1mm bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von 1490 °C gemessen.

Bei kleineren Dichten wurde die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253,7 nm und der Banden bei 254,0 nm bzw. 234,1 nm untersucht. Letztere konnten dem Hg_2-Molekül zugeordnet werden. Der Nachweis der Existenz der Quecksilberdimeren bis zu höheren Drucken so wie der experimentelle Nachweis höherer Cluster in übersättigtem Quecksilberdampf führten dazu, die Absorption im mittleren Dichtebereich über ein einfaches Clustermodell zu erklären.

Die Absorptionsmessungen bei hohen Dichten unter überkritischen Bedingungen zeigen mit der Energie stark ansteigende Absorptionskanten, die sich mit zunehmender Dichte zu kleineren Energien hin verschieben. Bei Dichten oberhalb 3 gcm^{-3} tritt auf der langwelligen Seite der Absorptionskanten eine zusätzliche, nahezu wellenlängenunabhängige Absorption auf, die Intrabandübergängen (Absorption durch freie Ladungsträger) zugeordnet wird. Die Dichte- und Temperaturabhängigkeit der Absorption wurde untersucht und im Rahmen des Bändermodells, ausgeweitet auf ungeordnete Systeme, diskutiert. Dazu wurde angenommen, daß die Zustandsdichte N(E) die Form $N(E) \propto E^{1/2}$ hat und nur für Werte von E in

der Nähe der Bandlücke proportional e^{-bE^2} ist. Mit dieser Zustandsdichte läßt sich die Form der Absorptionskurven in guter Übereinstimmung mit der Messung berechnen.
Bei der Dichte $\rho = 1{,}5\ gcm^{-3}$ ändert sich die Dichteabhängigkeit der Absorption und der Emission. Es wird vermutet, daß dieser Effekt durch eine Änderung des Matrixübergangselements bei dieser Dichte zustandekommt.

Einleitung

Die Energiezustände der Elektronen von Atomen oder Molekülen in gasförmigem Zustand hängen in starkem Maße von Temperatur und Dichte des Gases ab (L 1). Im verdünnten Gas bei großen zwischenatomaren Abständen führt die relativ schwache intermolekulare Wechselwirkung nur zu einer geringen Beeinflussung der Energieniveaus, die z.B. als Druckverbreiterung der emittierten oder absorbierten Spektrallinie eines optischen Übergangs beobachtet wird (L 2). Bringt man durch Erhöhung der Dichte bzw. Verkleinerung des interatomaren Abstandes die zunächst "isolierten" Teilchen in sehr große Nähe, so bewirkt die Coulombwechselwirkung zwischen den Atomrümpfen und den sich überlappenden Teilen der Elektronenverteilung ein Aufweiten der Niveaus und ein Aufspalten zu Energiebändern. Bei hinreichend großer Dichte kann das zur Entlokalisierung der Valenzelektronen führen, und das System kann in einen Zustand übergehen, der typisch metallische Eigenschaften z.B. für die elektrischen Transporterscheinungen zeigt. Dieses Verhalten konnte experimentell für die Metalldämpfe Hg (L 3, L 4, L 5), Cs (L 6) und K (L 7) beobachtet werden.
Für die Edelgase (L 8) und für Wasserstoff (L 9) läßt sich dieser Metall-Nichtmetallübergang berechnen. Für ein Experiment liegen die erforderlichen Drucke allerdings zu hoch *.
Das läßt sich leichter mit Substanzen durchführen, die von vornherein in ihrer kondensierten Phase metallische Eigenschaften haben. Es muß dann nur oberhalb der kritischen Temperatur T_c gearbeitet werden, um die Dichte der Substanz kontinuierlich verändern zu können.
Eine Zusammenstellung der kritischen Daten der oben erwähnten Metalle gibt die Tabelle 1:

Tab. 1

Metall	krit. Temp. (K)	krit. Druck (bar)
Hg	1760	1510
Cs	2020	110
K	2200	155

* z.B. Argon: 4,4 Mbar, Xenon: 700 kbar

Unterhalb der kritischen Temperatur führt der Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Dampf stets zu diskontinuierlichen Dichteänderungen. Oft ist damit ein Übergang in der elektronischen Struktur von einer metallischen Flüssigkeit hoher Dichte zu einem nichtmetallischen Dampf kleiner Dichte verbunden. Während in der dichten Flüssigkeit metallische Bindung - also Wechselwirkung zwischen Ionen, die von einem polarisierbaren entarteten Gas von Elektronen umgeben sind - vorliegt, sind in der nichtmetallischen Dampfphase die Kräfte zwischen den Atomen bzw. Molekülen (z.B. K,K_2 , Cs,Cs_2 , Hg,Hg_2) vom "van der Waals"-Typ.

Oberhalb der kritischen Temperatur führt eine Kompression des Dampfes zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Dichte und damit zu einem kontinuierlichen Übergang vom "Isolator" über einen "Halbleiter" zu einem "Metall". Die Tabelle 1 zeigt, daß zur experimentellen Untersuchung dieses Übergangs extreme Bedingungen in Bezug auf Druck und Temperatur erforderlich sind. Erst seit der Entwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe in den letzten 15 Jahren hat eine systematische Untersuchung begonnen.

Quecksilber hat von allen Metallen die niedrigste kritische Temperatur. Aus diesem Grund sind die Dichteabhängigkeiten der verschiedensten physikalischen Eigenschaften sowohl für unter- wie für überkritische Bedingungen für Quecksilber untersucht worden; u.a. elektrische Leitfähigkeit (L 10), Thermokraft (L 11), Hall-Koeffizient (L 12), Viskosität (L 13) und "Knight-shift" (L 14). Alle Eigenschaften zeigen mehr oder weniger starke Änderungen als Funktion der Dichte. Die Leitfähigkeit z.B. ändert sich um 8 Größenordnungen, wenn sich die Dichte von 4 gcm^{-3} auf 13 gcm^{-3} erhöht.

Ein zweiwertiges Metall wie das Quecksilber zeigt metallische Eigenschaften nur aufgrund einer Überlappung des gefüllten s-Bandes mit dem darüberliegenden p-Band. Vergrößert man in einem solchen System den zwischenatomaren Abstand, so wird im allgemeinen die Bandüberlappung schwächer, bis man schließlich oberhalb eines bestimmten Abstandes zwei getrennte Bän-

der vorliegen hat, von denen das eine bei der Temperatur O K vollständig gefüllt ist (Valenzband) und das andere vollständig leer ist (Leitungsband). Dazwischen liegt eine Zone verbotener Energien, die sogenannte Energielücke. Das Bloch-Wilson-Bändermodell für Festkörper sagt diese Art eines Überganges vom Metall zum Nichtmetall voraus.

Die direkteste Methode zur Bestimmung einer Energielücke ist die Messung der optischen Absorption. Photonen,deren Energie kleiner ist als die Breite der Energielücke, können nicht absorbiert werden. Erst wenn die Photonenenergie gleich der Breite der Energielücke ist, setzt eine Absorption ein und nimmt für größere Energien sehr schnell um mehrere Größenordnungen zu. Das gilt allerdings nur für ungestörte Kristalle und direkte Übergänge. Nicht so eindeutig sind die Verhältnisse bei amorphen oder wie im vorliegenden Fall bei fluiden Systemen speziell bei hohen Temperaturen. Hier beobachtet man kein scharfes Einsetzen der Absorption bei einer bestimmten Energie, sondern die Absorptionskonstante nimmt über einen Energiebereich stark zu. Diese Absorptionskante zeigt in vielen Fällen einen exponentiellen Anstieg mit der Energie. Bei diesen Systemen wird angenommen, daß die Zustandsdichte N(E) im Gegensatz zu idealen Festkörpern an den Bandkanten nicht scharf auf den Wert Null abfällt, sondern sich in die Energielücke hinein fortsetzt. Nach Mott (L 15) und Cohen (L 16) nimmt man an, daß bei amorphen Systemen statt einer echten Energielücke nur ein Minimum in der Zustandsdichte vorhanden ist. Je nach Tiefe dieses Minimums kann es dabei in ungeordneten Systemen zu einer Lokalisierung der Zustände im Minimum kommen (L 17, L 18). In einigen Fällen lassen sich in der optischen Absorption neben Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband (Interbandübergänge) auch solche beobachten, die zwischen lokalisierten und freien Zuständen desselben Bandes erfolgen. Sie sind den Intrabandübergängen zuzuordnen.

Die Interbandübergänge und die daraus resultierenden Absorptionskanten geben Aufschluß über die Breite des Minimums. Es ist aber nicht möglich, aus dem Verlauf der Absorptionskante

allein einen exakten Wert für eine Energielücke anzugeben. Dieser Wert wird erst durch die zugrundeliegenden Modelle definiert.

Folgt man der Annahme, daß anstelle einer Energielücke in ungeordneten Systemen ein Minimum in der Zustandsdichte vorhanden ist, so bestimmt die Breite und Tiefe dieses Minimums die metallischen Eigenschaften. Optische Messungen bieten die Möglichkeit, die Bildung des Minimums und seinen Verlauf in Abhängigkeit von der Dichte direkt zu beobachten. In einer früheren Arbeit (L 19) wurde schon qualitativ gezeigt, daß bei der Kompression überkritischen Quecksilbers eine starke Rotverschiebung der Absorptionskanten erfolgt, d.h. im wesentlichen erfolgt eine Verkleinerung der Energielücke mit zunehmender Dichte. Um einen Vergleich mit den Transporteigenschaften wie Leitfähigkeit oder Thermokraft zu ermöglichen, sollte dieser Effekt quantitativ vermessen werden. Außerdem sollte überprüft werden, ob sich eine der Absorption entsprechende Emission messen läßt.

Zu diesem Zweck mußte eine Apparatur entwickelt werden, die Absorptions- und Emissionsmessungen an überkritischem Quecksilber bis zu hohen Drucken ermöglicht. Außerdem war noch eine variable Schichtlänge für das zu untersuchende Quecksilber erforderlich, um die Absorptionskonstante über einen weiten Bereich erfassen zu können.

Die experimentellen Bedingungen, die erreicht werden mußten, ließen sich schon aus den ersten Messungen (L 19) abschätzen: Temperatur: größer 1490 ^{o}C, Druck bis 2500 bar und die Schichtdicke in der Größenordnung einiger 10^{-4}cm bis 1 mm.

I. APPARATUR

I.1. Prinzip

Wie schon erwähnt, war das Ziel der vorliegenden Messungen, die in einer früheren Arbeit (L 19) qualitativ beobachteten Effekte der optischen Absorption an verdichtetem überkritischem Quecksilber quantitativ zu vermessen. Dabei sollte neben einer Ausweitung des Meßbereichs zu kleinen Drucken hin auch ein wesentlich größerer Bereich der Absorptionskonstante erfaßt werden. Letzteres erforderte eine optische Zelle mit variabler Schichtlänge. Die Dicke der zu untersuchenden Quecksilberproben konnte zwischen 0,1 cm und $6 \cdot 10^{-4}$ cm verändert werden. Es wurden bei Temperaturen bis 1800 °C Messungen im Druckbreich von 1 bar bis 2500 bar durchgeführt. Das ist nur mit druckentlasteten Meßküvetten möglich, die sich in einem Autoklaven befinden.
Obwohl durch die Entwicklung in den letzten 15 Jahren im allgemeinen die Technik für Autoklaven mit Innenheizung recht gut beherrscht wird, lag bei dem vorliegenden Problem die Schwierigkeit in der räumlichen Begrenzung durch das verwendete Spektrometer Cary 17 H. Der zur Verfügung stehende Küvettenraum hat die Abmessungen: 40 cm Breite, 20 cm Tiefe und 35 cm Höhe. Darin mußte der Autoklav mit Zuführungen und Justiereinrichtung untergebracht werden. Zusätzlich durfte die freie Öffnung für den Lichtweg nicht zu klein werden, da sonst Intensitätsprobleme aufgetreten wären. Die durch diese Forderungen bedingten Probleme und ihre Lösungen sollen im Folgenden beschrieben werden.

I.2. Autoklav

Der Autoklavenkörper besteht aus einem gehonten Hohlzylinder: Länge 30 cm, Außendurchmesser 10 cm und Innendurchmesser 5 cm. Er ist aus hochwarmfestem Stahl (Tinidur K, Werkstoffnummer 4947, Hersteller Krupp, Essen) gefertigt. Die Verwendung dieses hochwarmfesten Materials ist aus folgendem Grund erforderlich: Der Abstand zwischen Heizwicklung

und Autoklaveninnenwand beträgt etwa 18 mm auf einer Länge von 50 mm. Trotz optimaler thermischer Isolierung (Verwendung von Zirkonoxid) ist der Wärmeübergang bei den sehr hohen Temperaturen der Heizung von über 1800 °C so stark, daß an der Autoklaveninnenwand Temperaturen von über 450 °C auftreten. Da wegen der sehr engen Dimensionierung aus den oben erwähnten Gründen eine bessere thermische Isolation nicht möglich ist, muß hochwarmfester Stahl verwendet werden.

Der Autoklav wird mit zwei durchbohrten Bridgman-Stempeln verschlossen, von denen einer gegen den Autoklaven elektrisch isoliert ist. Er dient als Zuführung für die Innenheizung. Die Konstruktion ist in Abb. 1 dargestellt.

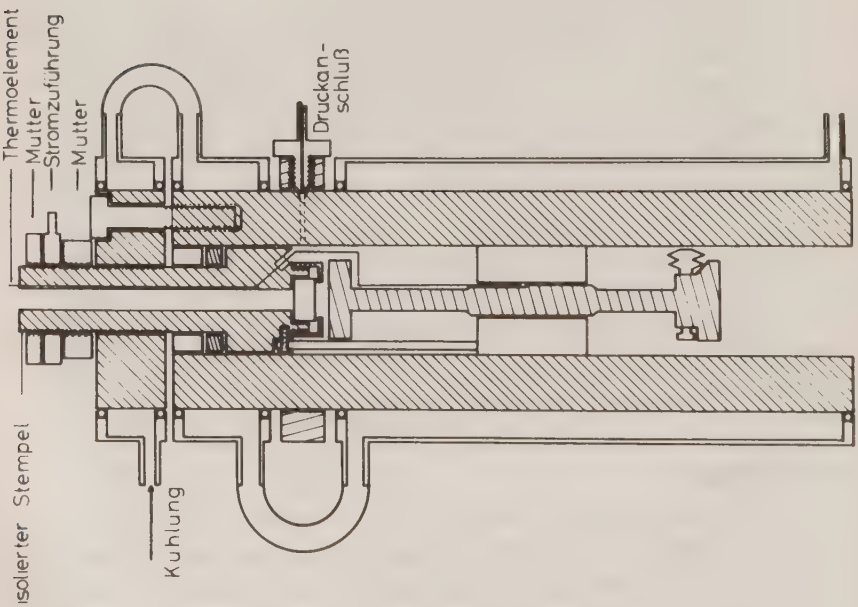
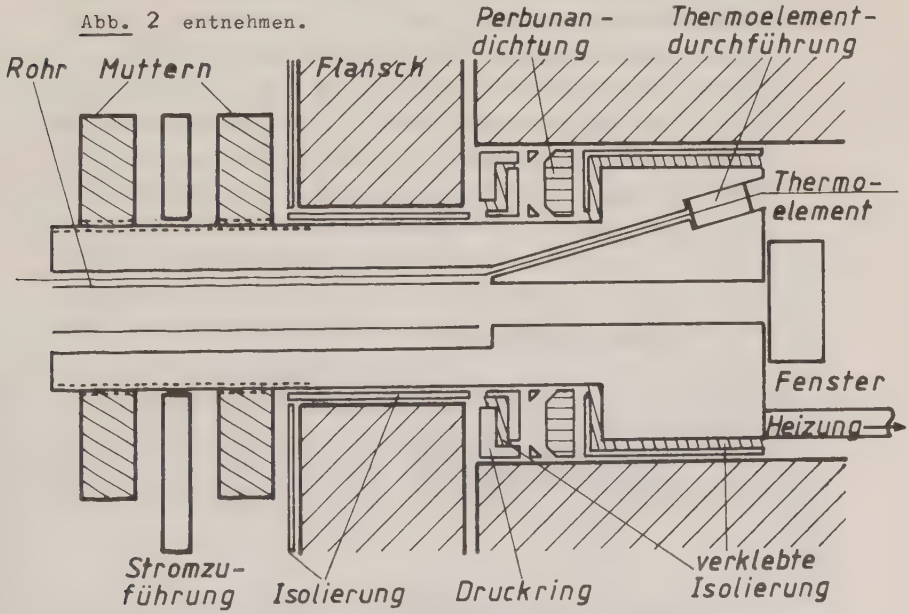


Abb. 1 Autoklav

Die zentrischen Bohrungen der beiden Stempel werden durch Saphirhochdruckfenster abgedichtet. Auf der Stirnseite der Stempel ist ein runder Absatz, der auf seiner Außenseite ein Gewinde trägt. Die Fläche des Absatzes ist sehr sorgfältig gearbeitet und dient als Unterlage des Fensters. Zwischen Fläche und Fenster wird eine 0,01 mm starke Teflonfolie gelegt und das Fenster dann mit Hilfe einer Überwurfkappe angedrückt. Bei Belastung durch Druck wirkt dieses Prinzip selbstdichtend. Die Hochdruckfenster haben einen Durchmesser von 22 mm und eine Höhe von 10 mm. Die Bohrung der Stempel und damit die für Licht durchlässige Fläche der Fenster hat einen Durchmesser von 10 mm.

Der isolierte Stempel trägt noch vier Durchführungen für Thermoelemente. Die prinzipielle Anordnung läßt sich der Abb. 2 entnehmen.



Die Druckzuführung befindet sich am Autoklaven selber. Eine Hochdruckkapillare wird über einen Konus an eine Bohrung im Autoklavenkörper angedichtet.

Wegen der benötigten Heizleistung von über 3 kW ist eine in-

tensive Kühlung des Autoklaven erforderlich. Dazu werden sowohl der Autoklav selbst als auch die Flansche zur Halterung der Stempel mit einem Kühlmantel versehen.
Der Autoklav wird von einer stabilen Justiereinrichtung gehalten.

I.3. Zellen und Autoklaveninneres

Es wurden zwei verschiedene Typen von Meßküvetten verwendet. Für den unteren Temperaturbereich bis 1100 °C konnten Quarzzellen benutzt werden, während für die höheren Temperaturen spezielle Zellen aus Niob und Saphir entwickelt werden mußten. Beide Zellen arbeiteten mit Druckausgleich über ein Vorratsgefäß.

I.3.1. Quarzzellen

Die verwendeten Quarzzellen wurden von der Firma Hellma bezogen. Sie entsprechen im wesentlichen dem lieferbaren Typ Nr. 121 (Katalog der Firma) nur ist anstelle des vorgesehenen Tubus ein dünnes Quarzrohr angeschweißt. Die Schichtdicken betragen 1,0 , 0,5 und 0,1 mm. Die Anordnung im Autoklaven zeigt die Abb. 3 .

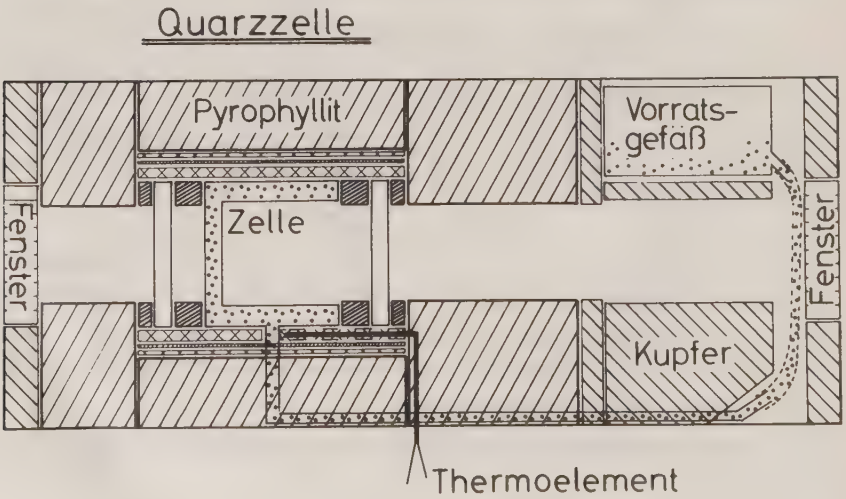


Abb. 3

Um die relativ große freie Öffnung der Zellen (15 mm) auszunutzen, wurden für die Experimente mit den Quarzzellen extra Hochdruckstempel für den Autoklaven angefertigt. Sie unterscheiden sich von den oben beschriebenen nur durch die größere Bohrung von ebenfalls 15 mm. Die dadurch bedingte kleinere Auflagefläche beschränkt den Anwendungsbereich auf Drucke von nur einigen hundert Bar.

Die Zelle wird zentrisch im Autoklaven angeordnet. Ihr Außendurchmesser beträgt 22 mm, ihre Länge 20 mm. Sie ist von einem 2 mm starken Nickelrohr von etwa 45 mm Länge umgeben. Das Rohr ist geschlitzt, um die senkrecht aus der Zelle hervorstehende Kapillare herausführen zu können. Das Nickelrohr dient als Träger der Heizwicklung. Es wird an den Enden durch lose hineingesteckte Quarzfenster verschlossen, um die Konvektion einzuschränken und damit eine gleichmäßigere Temperaturverteilung innerhalb der geheizten Zone zu ermöglichen. Der ausgesparte Schlitz wird durch ein Nickelteil ausgefüllt, in dem sich eine Bohrung für ein Thermoelement befindet. Zur thermischen Isolation zwischen Heizung und Autoklavenwand wird ausgeglühter Pyrophyllit benutzt, der durch Schleifen auf das passende Maß gebracht wurde.

Der Ausgleich zwischen dem Druck im Autoklaven und dem Druck in der Zelle erfolgt über ein Vorratsgefäß. Es ist im kalten Teil des Autoklaven angeordnet und liegt dicht an der Wand an. Zur Verbindung zwischen Zelle und Vorratsgefäß wird die von der Zelle wegführende Quarzkapillare im rechten Winkel abgebogen und an der Autoklavenwand entlang zum Vorratsgefäß geführt. Die Verbindung zwischen Kapillare und Vorratsgefäß bereitete die größten Schwierigkeiten. Eine starre Dichtung mit Teflon als Dichtmaterial führte zu einem Bruch der Kapillare beim Aufheizen. Durch die Ausdehnung verkanteten sich Zelle und Vorratsgefäß. Daher wird ein Silikonschlauch als Verbindung benutzt. Das erfordert wegen der geringen thermischen Belastbarkeit des Schlauches eine intensive Kühlung an dieser Stelle. Um die Entfernung zwischen Heizung und Vorratsgefäß möglichst groß zu machen, wird die Zelle außerhalb der Autoklavenmitte angeordnet. Vorratsge-

fäß und Schlauchverbindung werden durch einen Kupferblock in engen Kontakt mit der gekühlten Autoklavenwand gebracht. Da der Lichtweg frei gehalten werden muß, wird der Schlauch in einem Bogen um das Hochdruckfenster gelegt.

I.3.2. Niob - Saphir - Zellen

Für die Hochtemperaturmessungen wurde ein neuer Zelltyp entwickelt. Er besteht aus einem Metallzellenkörper und Saphir als Fenstermaterial. Problematisch ist die Dichtung zwischen Zellwand und Fenster. Da es kein Material gibt, das eine ausreichende Dichtung in der heißen Zone bei über 1500 °C erlaubt, wird die Zelle so lang gebaut, daß die Dichtung sich im kalten Teil des Autoklaven befindet. Der Aufbau der Zelle ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Als Zellkörper wird Niob verwendet, da sich die Ausdehnungskoeffizienten von Niob und Saphir nur sehr wenig unterscheiden. (Nb bis 800 °C : $7{,}85 \cdot 10^{-6}$ $grad^{-1}$; Korund bis 800 °C : $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ $grad^{-1}$)

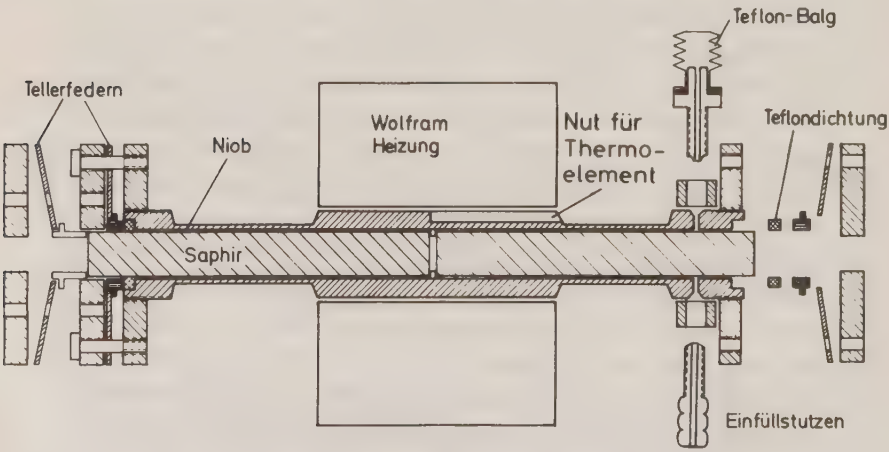


Abb. 4

Optische Hochtemperaturküvette mit variabler Schichtlänge

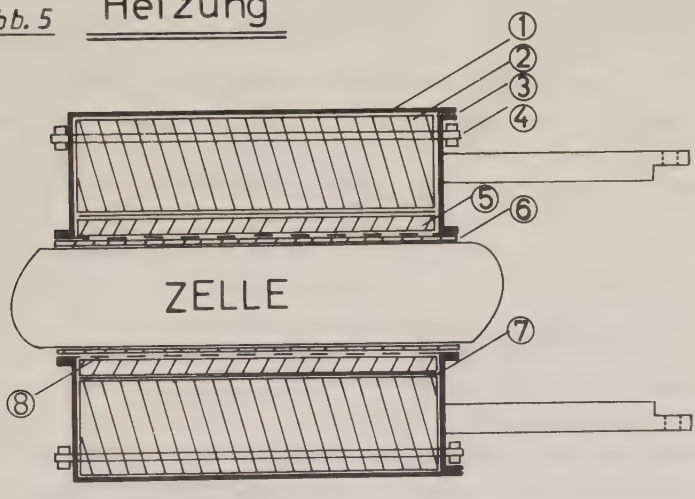
Eine erste Konstruktion, die ohne die in Abb. 4 angedeuteten Tellerfedern gebaut wurde, zeigte jedoch, daß für die kleinsten Schichtdicken (6 μ) dieser geringe Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten ausreicht, die Schichtdicke sehr stark mit der Temperatur zu verändern.
Ein Vorversuch zeigte, daß es prinzipiell auch möglich ist, Molybdän als Zellmaterial zu verwenden. Doch erfordert dann der Zusammenbau der Zelle große Präzision und Vorsicht, da die Saphire z.B. bei zu fest angezogener Dichtung wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Molybdän und Saphir leicht brechen. Es wird daher Niob als Zellmaterial bevorzugt, obwohl es sich wesentlich schlechter bearbeiten läßt. Beide Metalle (Nb und Mo) sind auch bei sehr hohen Temperaturen völlig resistent gegen Quecksilber.
Ein Niobstab von 130 mm Länge wird aufgebohrt und anschließend durch Honen auf einen Innendurchmesser von genau 8 mm gebracht. Außen wird er so abgedreht, daß der Durchmesser an den beiden Enden und in der Mitte 13,5 mm beträgt, während dazwischen die Wandstärke auf 0,7 mm verkleinert wird, um eine möglichst geringe Wärmeableitung durch das Metall zu erhalten. Der verdickte mittlere Teil dient dazu, die Wärme der Heizung zu übertragen und gleichmäßig zu verteilen. Außerdem befinden sich darin zwei Nuten zur Aufnahme von Thermoelementen, deren Position gegeneinander um 120° versetzt ist. Auf die Stirnseiten der Zelle werden Edelstahlflansche geschraubt, die zum Anziehen der Teflondichtungen dienen. Da Teflon sehr kompressibel ist, und die Dichtungen unter Druck leicht undicht werden, müssen Tellerfedern verwendet werden, die über einen Druckring das Teflon ständig zwischen Zellwand und Saphir pressen. Um die Zelle mit Quecksilber füllen zu können, muß noch ein Vorratsgefäß angebracht werden, das gleichzeitig zum Druckausgleich zwischen dem Inneren der Zelle und dem Druck im Autoklaven dienen soll. Die Dichtung zwischen Zelle und Vorratsgefäß erfolgt über einen Konus. Dazu sind an einem

Ende der Zelle, hinter dem Flansch für die Teflondichtung, in dem verdickten Teil zwei Bohrungen im Zellkörper vorhanden. Ein über die Zelle geschobener Edelstahlring trägt zwei Gewindebohrungen, um die Konusdichtungen zwischen Zelle, Vorratsgefäß und Einfüllstutzen festschrauben zu können. Da handelsübliche Edelstahlbälge wegen ihrer Größe und ihrer Starrheit nicht verwendet werden können, besteht das Vorratsgefäß aus einem selbstgefertigten Teflonbalg von 8 mm Höhe, einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 0,15 mm. Der Balg wird auf ein durchbohrtes Metallstück geschoben, an dessen Unterseite sich der Dichtkonus und ein Gewinde befinden, um es in den Metallring schrauben zu können. In den Absatz dieser Schraube ist von oben eine ringförmige Nut gestochen, so daß ein dünner Rand stehen bleibt. Der Balg sitzt eng auf dem oberen Teil der Schraube und ragt in die Nut hinein. Der Rand wird dann heruntergedrückt, so daß der untere Teil des Balges fest an das Metallstück gepreßt wird. Diese Art der Dichtung muß aus Platzgründen gewählt werden. Gegenüber dem Balg befindet sich der Einfüllstutzen, der nach dem Füllen durch einen Blindstopfen ersetzt wird. Zum Verschließen der Zelle dienen zwei synthetische Saphire von je 67 mm Länge und einem Durchmesser von 8 mm. Sie werden aus Saphirbirnen geschliffen und die Stirnseiten poliert. Zum Einstellen der Schichtdicke dienen Niobfolien von 6 µ und 60 µ Stärke sowie ein gedrehter Ring von etwa 1 mm Stärke. Damit das Quecksilber vom Vorratsgefäß in die Schicht fließen kann, ist im Zellkörper von der Bohrung des Vorratsgefäßes bis zur Schicht eine kleine Nut gestochen, und in die Abstandsringe ist ein schmaler Spalt geschnitten. Damit auch bei der sehr geringen unterschiedlichen thermischen Ausdehnung zwischen Niob und Saphir die Schichtdicke konstant bleibt, ist eine dritte Tellerfeder vorgesehen, die über einen Druckring die Saphire zusammenschiebt. Dadurch sitzen sie immer eng auf dem Abstandsring. Die Feder ist so bemessen, daß sie auch bei festgezogener Dichtung die Saphire bewegen kann, ohne daß dadurch die Zelle undicht wird.

I.3.3. Ofen

Auch beim Ofen liegt das Problem wieder in der engen Begrenzung des Raums innerhalb des Autoklavens. Es wird deshalb eine Wolframbandheizung gewählt, für die allerdings sehr hohe Stromstärken erforderlich sind. Als Stromzuführungen dienen der isolierte Bridgman-Stempel und der Autoklav selbst. Die Konstruktion des Ofens ist in Abb. 5 dargestellt.

Abb. 5 Heizung



Die Hülse (1) besteht aus Nickel und ist einseitig geschlossen. Auf der anderen Seite wird ein Deckel aufgesetzt, der mit Glimmer (3) gegen die Hülse isoliert ist. Die durchgehenden Schrauben (4) halten den Ofen zusammen und sind sowohl gegen die Hülse als auch gegen den Deckel elektrisch isoliert. Der so entstandene Hohlraum wird ausgefüllt durch einen zurechtgeschliffenen Block aus Zirkonoxid (2), das wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit gut zur thermischen Isolation geeignet ist. In seinen Innendurchmesser wird ein dünnes Molybdänblech gelegt (7) , das um einige Millimeter kürzer ist als der Ofen, um einen Kontakt mit den Stirnseiten zu vermeiden. Der Zweck

dieses Bleches ist, das Zusammensintern der gesamten Ofenkeramik zu vermeiden. Dann kommt ein ebenfalls auf Maß geschliffenes Korundrohr (5), dessen Innendurchmesser mit den Bohrungen der Stirnseiten des Ofens abschließt. Das Wolframband (8) wird spiralförmig gewickelt, in das Rohr geschoben und an den Absätzen der Hülse und des Deckels durch Punktschweißen befestigt. Zwischen Zelle und Heizung befindet sich noch ein 0,5 mm starkes Korundrohr (6) zur elektrischen Isolation. Die Verbindung zwischen Deckel und isoliertem Stempel erfolgt durch zwei massive Nickelstäbe von 5 mm Durchmesser, die an den Stempel geschraubt werden. Der Strom fließt über den isolierten Stempel und die Nickelstäbe zum Deckel des Ofens, von dort über die Heizung zur Hülse des Ofens, die Kontakt zum Autoklaven hat. Der noch freie Raum des Autoklavens wird mit Pyrophyllit ausgefüllt, um das freie Gasvolumen möglichst klein zu halten.

II. Meßverfahren

II.1. Vorbereiten und Füllen der Zelle

Vor jeder Messung werden alle Teile, die in den Autoklaven eingebaut werden, gründlich gereinigt. Dabei wird vor allem darauf geachtet, daß alle organischen Lösungsmittelreste entfernt werden, da sie sich bei den hohen Temperaturen zersetzen und der dann gebildete Kohlenstoff mit den Metallen reagiert. Das kann vor allem bei den Thermoelementen zu erheblichen Fehlern führen. Deshalb werden alle Keramikteile bei 1000 °C bis 1200 °C an der Luft geglüht und die Zelle bei 1400 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Die Saphirstäbe werden ebenfalls geglüht. Es zeigt sich, daß das Tempern der Saphire bei 1500 °C über 24 h ihre thermische Stabilität erheblich verbessert, d.h. sie überstehen häufiger Messungen mit unterschiedlichen Temperaturgradienten und Aufheizgeschwindigkeiten, ohne zu brechen oder Sprünge zu bekommen. Vor dem Zusammenbau der Zelle muß sie in den Ofen eingepaßt werden, dann erst können Flansche, Vorratsgefäß usw. aufgeschraubt werden. Über den Füllstutzen wird die Zelle

über einen kleinen Schlauch mit der Vakuumfüllapparatur verbunden. Zur Prüfung der Dichtigkeit der Zelle wird das Quecksilber in der Füllapparatur eingefroren, um seinen Dampfdruck herabzusetzen. Ist das Vakuum besser als 10^{-4} Torr, wird die Zelle gefüllt. Danach wird der Einfüllstutzen durch einen Blindstopfen ersetzt, um die Zelle zu verschließen, die dann zusammen mit dem Ofen in den Autoklaven eingebaut wird. Zum Messen wird der Autoklav mit der Justiereinrichtung in den Küvettenraum des Spektrometers gestellt. Zum Entfernen der Luft wird der Autoklav mehrfach mit reinem Argon gespült.

Mit den Quarzzellen wird entsprechend verfahren.

II.2. Druck- und Temperaturmessung

Als Druckmedium wird reines Argon verwendet, das ein Gasmembrankompressor auf den gewünschten Druck verdichtet. Der Druck wird mit Feinmeßmanometern der Güteklasse 0,25 und den Bereichen 0 - 1000 bar und 0 - 3000 bar gemessen. Für die kleinen Drucke sind die Bereiche folgendermaßen gestaffelt: 0 - 1, 10, 25, 60, 100, 160 bar. Die Güteklasse dieser Manometer ist 0,6. Alle Manometer wurden auf Druckwaagen mit einer Genauigkeit von 0,25 % vom angezeigten Meßwert geeicht und die gemessenen Drucke mit den so erhaltenen Eichkurven korrigiert. Die Korrekturen lagen in den Grenzen der angegebenen Güteklasse. Der resultierende Fehler der Druckmessung ist kleiner als 0,5 %.

Für die Temperaturmessung werden Thermoelemente aus Platin-Rhodium (94/6) - Platin-Rhodium (70/30) verwendet, deren Eichkurve vom Hersteller bis 1800 °C angegeben wird. Die Temperaturen unter 1000 °C werden mit Chromel-Alumel Thermoelementen gemessen. Die Anordnung des Thermoelementes bei der Quarzzelle ist aus Abb. 3 ersichtlich. Um aus der gemessenen Temperatur die tatsächliche Temperatur der Schicht zu erhalten, wurde eine Eichmessung mit einer Zelle durchgeführt, bei der ein Thermoelement in der Mitte der Schicht angeordnet war. Es ergeben sich Temperaturdifferenzen bis

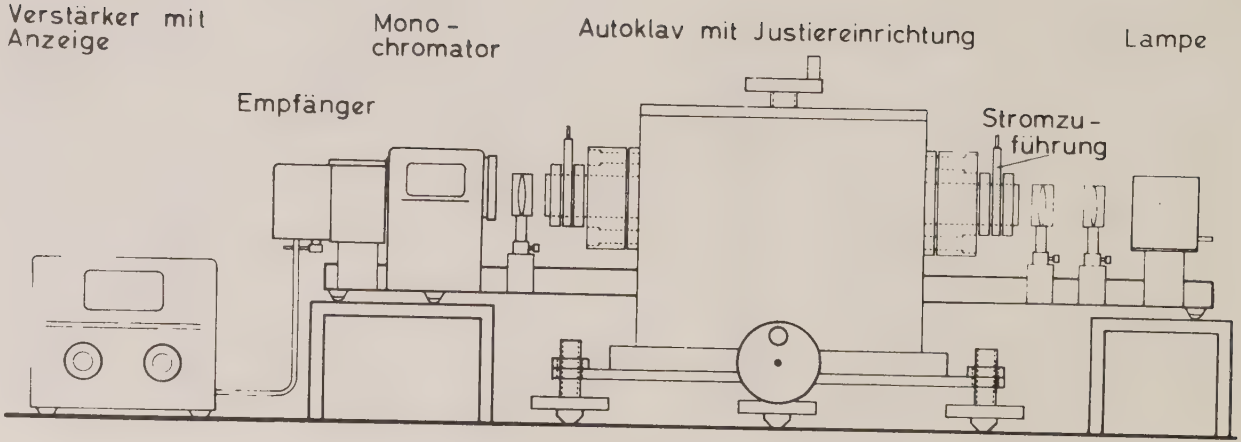
zu 50° , die abhängig vom Druck sind. Die Reproduzierbarkeit der Differenzen lag bei ± 2°. Mit den so erhaltenen Werten sind die Meßtemperaturen korrigiert.
An der Saphirzelle befinden sich zwei Thermoelemente in den dafür vorgesehenen Nuten im Zellkörper. Die Lötstellen der Thermoelemente befinden sich auf gleicher Höhe wie die Schicht. Eines von ihnen wird zur Regelung der Temperatur benutzt. Der größte Teil der Thermospannung wird durch Millivoltgeber mit einer Genauigkeit von ± 0,1 % unterdrückt, und nur ein Anteil von 0 - 1 mV von einem Zweikanalkompensationsschreiber mit einem maximalen Fehler von 0,25 % registriert. Die mit den beiden Thermoelementen gemessenen Temperaturen zeigen Differenzen bis zu 30°. Sie ändern sich bei jedem Zusammenbau, d.h. sie sind von der genauen Position der Thermoelemente abhängig. Änderungen bis zu 10° treten auf, wenn der Druck von etwa 300 bar auf 2500 bar erhöht wird. Für das Experiment ist es entscheidend, daß sich bei isothermer Messung mit Hilfe der Regelung bei beiden Thermoelementen eine Temperaturkonstanz von besser als ± 0,2 ° während der Aufnahme einer Meßkurve erreichen ließ. Auf die Bestimmung der effektiven Temperaturen in der Schicht und den möglichen Fehler soll später eingegangen werden.

II.3. Optische Messungen

II.3.1. Messungen mit dem Zeiss Spektralphotometer PMQ II

Mit diesem Gerät wurden Absorptionsmessungen bei kleinen Drucken und Temperaturen (Quarzzellen) und Emissionsmessungen (Niob-Saphirzelle) durchgeführt. Die schematische Versuchsanordnung zeigt die Abb. 6.
Zur Aufzeichnung der Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird ein XY-Schreiber benutzt. In X-Richtung wird über einen mit der Wellenlängenspindel gekoppelten mV-Geber die Wellenlänge registriert und in Y-Richtung über den Abgriff am Anzeigegerät die Intensität. Der Wellen-

Abb. 6


Verstärker mit Anzeige
Empfänger
Mono-chromator
Autoklav mit Justiereinrichtung
Stromzu-führung
Lampe

längenvorschub wird durch einen Motor angetrieben, die Markierungen für die Wellenlänge mit Hilfe eines Unterbrechers mit der Hand gemacht, und die zugehörigen Wellenlängen am Gerät abgelesen.
Die Absorptionsmessungen entsprechen im Wesentlichen der in der Spektrometerbeschreibung angegebenen Routine und sind auch schon in L 20 ausführlich beschrieben. Sie sollen deshalb nicht näher erläutert werden.
Die Emissionsmessungen werden bei einer konstanten Spaltbreite von 0,05 mm registriert. Das entspricht etwa folgendem Auflösungsvermögen:

Tabelle 2

Bandbreite* (nm)	0,18	2,0	4,0	8,5	8,0	7,5
Wellenlänge (nm)	250	500	700	1000	1500	2000

*Bandbreite: Halbwertsbreite des Apparateprofils

Zu Beginn der Messung wird ein Argondruck von etwa 300 bar eingestellt. Dann wird die Zelle langsam hochgeheizt, bis das Quecksilber aus der Schicht verdampft. Der Autoklav wird dann bei eingeschalteter Lampe auf maximale Durchlässigkeit justiert. Dazu wird nach Erreichen der Meßtemperatur und deren Einregeln auf einen konstanten Wert die Justierung bei drei verschiedenen Wellenlängen daraufhin überprüft, ob die Emission ihren größten Wert erreicht. Es folgt die Aufnahme der Spektren, wobei der Druck jeweils erhöht wird. Gemessen wird über den gesamten Wellenlängenbereich von 300 nm bis 2500 nm.
Während des Abkühlens wird das Quecksilber mehrfach aus der Schicht verdampft und wieder kondensiert. Durch Vergleich der so erhaltenen p- und T-Werte mit der Dampfdruckkurve kann die Temperatur des Quecksilbers in der Schicht bestimmt werden. Sie liegt bis zu 40° niedriger als die von den Thermoelementen angezeigte Temperatur. Für den Bereich überkritischer Temperaturen werden die Differenzen extrapoliert.

Sie dienen zur Korrektur der Meßtemperaturen (vgl. auch S 40).

Nach jeder Messung wird das Spektrometer mit einer Wolframbandlampe bekannter Farbtemperatur (Typ: Osram Wi 17/G) geeicht. Dazu wird die Lampe anstelle des Autoklaven gesetzt und ihre Intensitätsverteilung bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen. Diese Werte lassen sich in den empfindlichsten Bereichen der beiden Empfänger (Elektronenvervielfacher Typ 1P28: 200 - 600 nm, PbS-Photowiderstand: 600 - 2500 nm) auf etwa 5 % und in den Bereichen geringer Empfindlichkeit auf etwa 15 % reproduzieren. Durch Vergleich zwischen Messung und theoretischen Kurven nach der Planckschen Strahlungsformel werden Korrekturfaktoren ermittelt, mit denen die Intensität der Quecksilberemission relativ zu einem schwarzen Strahler bestimmt werden kann. Die Kurven einer Meßreihe multipliziert mit den Korrekturfaktoren zeigt die Abb. 7:

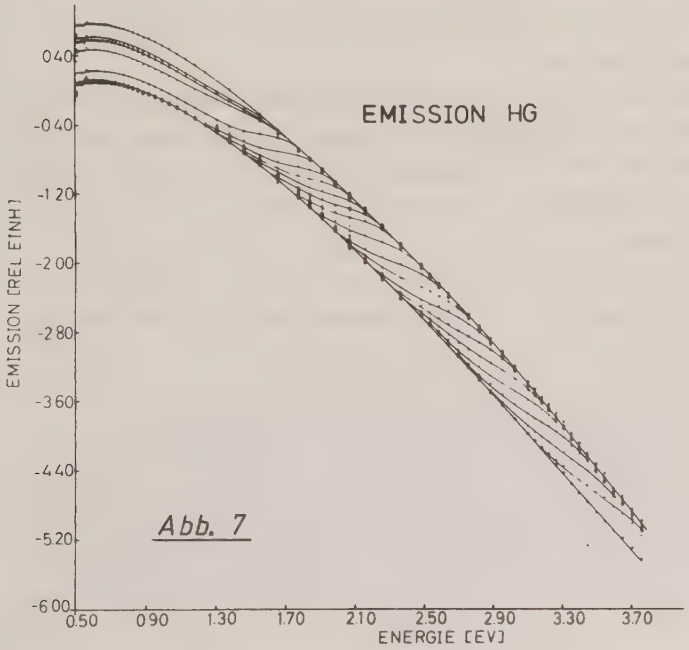


Abb. 7

II.3.2. Messung mit dem Cary Spektralphotometer 17 H

Der Autoklav wird wie bei Emissionsmessung auf größte Durchlässigkeit justiert, nachdem das Quecksilber aus der Schicht verdampft ist. Die Restabsorption wird durch einen Abschwächer im Vergleichsstrahl kompensiert. Die Messung erfolgt dann entsprechend der in der Spektrometerbeschreibung angegebenen Routine, wobei der Absorbance-Bereich benutzt wurde. (Absorbance = lg_{10}(Intensität Vergleichstrahl/ Intensität Meßstrahl)).

Die Durchlässigkeit von Zelle und Autoklav kann druck- und temperaturabhängig sein. Um die Größe dieser beiden Effekte abzuschätzen, wurden Messungen mit leerer Zelle durchgeführt. Es zeigte sich:

a Absorption des Saphirs bei konstanter Temperatur als Funktion der Wellenlänge (Hochdruckfenster und Zelle):

Von 350 nm zu größeren Wellenlängen ist die Absorption durch den Saphir nahezu konstant. Unterhalb von 350 nm nimmt sie dagegen mit abnehmender Wellenlänge zu. Bei 230 nm ist die Zelle praktisch undurchlässig.

b Temperatureffekt:

Hochheizen der Zelle von 20 °C auf 1700 °C bewirkt eine Abnahme der Durchlässigkeit um 0,1 Absorbance-Einheiten im Wellenlängenbereich größer als 300 nm. Bei kleineren Wellenlängen ist der Effekt etwas größer.

c Druckeffekt:

Die Erhöhung des Druckes von 1 bar auf 2500 bar bewirkt eine maximale Steigerung der Durchlässigkeit um 0,1 Einheiten im gesamten Bereich.

Die Effekte a und b werden dadurch korrigiert, daß in den Vergleichsstrahl außer dem Abschwächer noch ein Ofen mit einem 10 cm langen Saphir (Durchmesser 1 cm) gehängt wird, dessen Stirnflächen poliert sind. Der Platinofen erreicht eine Temperatur von fast 1600 °C. Das genügt, um die Absorption der Zellensaphire weitgehend zu kompensieren.

Der Druckeffekt wird nachträglich bei den Meßkurven berücksichtigt. Ein Einfluß der Temperaturstrahlung ist beim Hochheizen der Zelle bis 1700 °C nicht festzustellen.
Zur Überprüfung der gemessenen Linienform ist es notwendig, das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu testen. Die Spaltautomatik des Geräts wird über die Intensität des Vergleichsstrahls und die eingestellte Verstärkung geregelt. D.h. bei hoher Verstärkung wird die Spaltbreite klein und damit das Auflösungsvermögen gut. Das bedingt aber auch ein größeres "Rauschen" und damit eine größere Ungenauigkeit der Intensitätsmessung. Um einen Kompromiß zu finden, wird die Verstärkung so eingestellt, daß eine geringe Vergrößerung oder Verkleinerung des Spalts keine Anderung der Linienform ergibt. Das gilt auch für die Bereiche, in denen wegen geringer Intensität der Lampen bzw. wegen geringer Empfindlichkeit der Empfänger die Spaltbreite relativ groß wurde.

III. Meßergebnisse und Diskussion

III.1. Messungen bei kleinen Drucken

In diesem Abschnitt sollen die Messungen bei kleinen Drucken zusammengefaßt und diskutiert werden.
Die Messungen wurden mit den Quarzzellen durchgeführt und erfassen die Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253,7 nm, die anschließende Molekülbande bei 254,1 nm und die Molekülbande bei 234,1 nm. Sie entsprechen den Übergängen vom Grundzustand $6\ ^1S_0$ zu den angeregten Zuständen $6\ ^3P_1$ (Resonanzlinie) bzw. $6\ ^3P_2$ (Linie bei 234,1 nm). Letztere ist im isolierten Atom verboten, und auch im Molekül ist die Oszillatorenstärke wesentlich geringer als die der Resonanzlinie (etwa 1/100 des Werts der Resonanzlinie, Abschätzung aus L 20). Diese Linien gehören zu den am meisten untersuchten Atomspektrallinien überhaupt. Eine umfangreiche Auswahl von Arbeiten, die sich mit dem Quecksilberspektrum befassen, ist in L 21 angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit

ging es um das qualitative Verhalten der Absorption mit zunehmendem Druck. In der Abb. 8 ist der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich von 220 nm bis 250 nm aufgetragen.

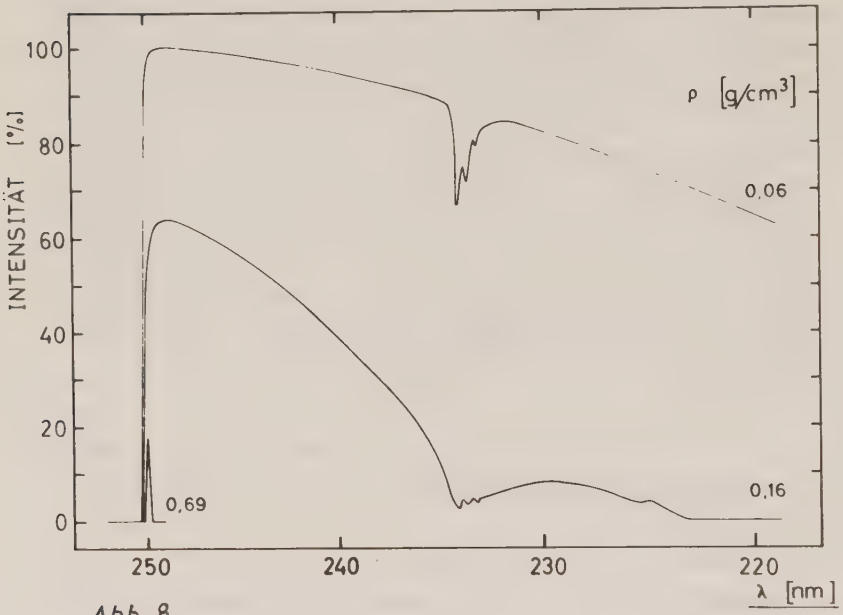


Abb. 8

Das Spektrum bei den kleinsten Dichten zeigt die Molekülbande bei 234,1 nm und den kontinuierlichen Verlauf des Untergrundes (I_o) der Wasserstofflampe. Bei der Dichte 0,16 gcm^{-3} wird deutlich, daß sich der Molekülbande eine von kürzeren Wellenlängen kommende sehr starke Absorption überlagert. Es handelt sich hierbei um eine Reihe von Banden, die zuerst von Steubing (L 22) bei Fluoreszensmessungen gefunden wurden. Nach Mrozowski (L 23) sind sie ebenfalls molekularen Ursprungs, was man qualitativ auch aus Abb. 9 entnehmen kann. Die Intensität dieser Banden nimmt in gleichem Maße zu wie die der Molekülbande. Die dritte Kurve der Abb. 8

zeigt die höchste Dichte, bei der noch eine Durchlässigkeit auf der kurzwelligen Seite der Resonanzlinie bei 253,7 nm gefunden wird. Diese Messung stammt aus einer Meßreihe mit einer Schichtdicke von 6 /u, d.h. die Absorptionskonstante K liegt in der Größenordnung 10^4 cm^{-1}. Die kleine Schulter der mittleren Kurve bei 227 nm ist dem im Atom verbotenen Übergang von $6\ ^1S_o$ nach $6\ ^3P_2$ zuzuordnen.

Als Kriterium für die Zuordnung einer Bande zum Molekül wird, wenn keine Schwingungsstruktur beobachtet werden kann, meist die Druck und Temperaturabhängigkeit gewählt. Wegen des Reaktionsgleichgewichts:

$$2\ Hg \rightleftarrows Hg_2$$

sollte sich nach

$$K_p = \frac{p_{Hg_2}}{p_{Hg}^2} \qquad \text{bzw.} \qquad p_{Hg_2} \text{ proportional } p_{Hg}^2$$

eine quadratische Druckabhängigkeit der Gesamtabsorption bei konstanter Temperatur ergeben, solange man den Quecksilberdampf als ideales Gas betrachten kann. (p_{Hg_2} und p_{Hg} sind die Partialdrucke des Moleküls bzw. des Atoms.)
Die Absorptionskurven I (Intensität) oder K (Absorptionskonstante) werden als Funktion der Wellenzahl aufgetragen und die Gesamtabsorption durch Ausmessen der Fläche (planimetrisch) unter der Kurve bestimmt. Ein Beispiel für die erhaltenen Meßkurven zeigt die Abb. 9 . Hier ist für die Bande bei 234,1 nm die gemessene Intensität bei verschiedenen Drucken gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Schichtdicke beträgt 0,05 cm. Zur Auswertung konnten nur die Kurven 1 - 6 herangezogen werden, da bei den anderen die Bestimmung des Untergrundes (I_o) zu unsicher ist.
Die schwache Bande bei 228,7 nm, die nur bei den kleinen Drucken auftritt, ist einem Übergang in einem HgAr- "Molekül" zuzuordnen (L 24). Sie zeigt an, daß bei dieser Messung geringe Mengen Argon in der Zelle waren.

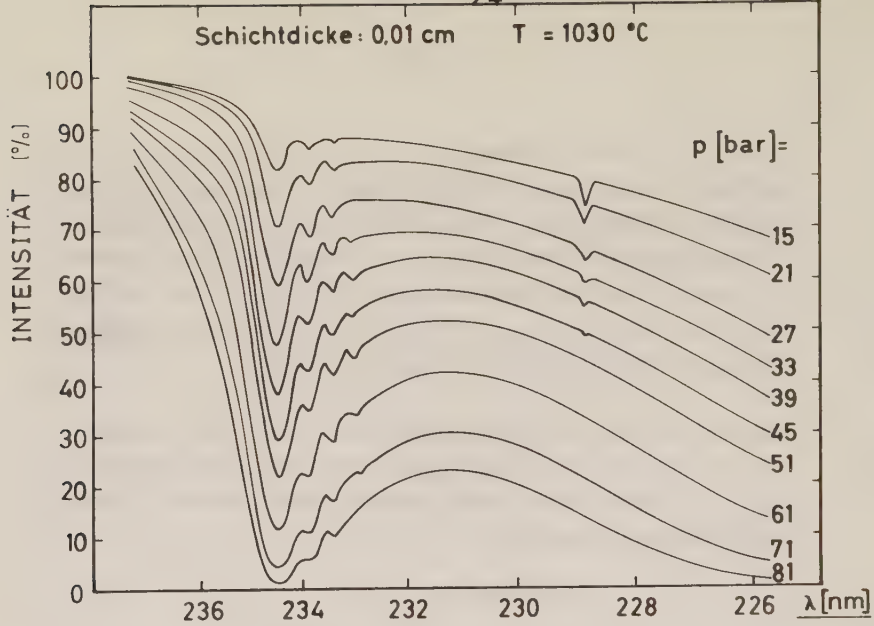

Schichtdicke: 0,01 cm
T = 1030 °C
INTENSITÄT (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
p [bar]=
15
21
27
33
39
45
51
61
71
81
236
234
232
230
228
226
λ [nm]

Abb. 9

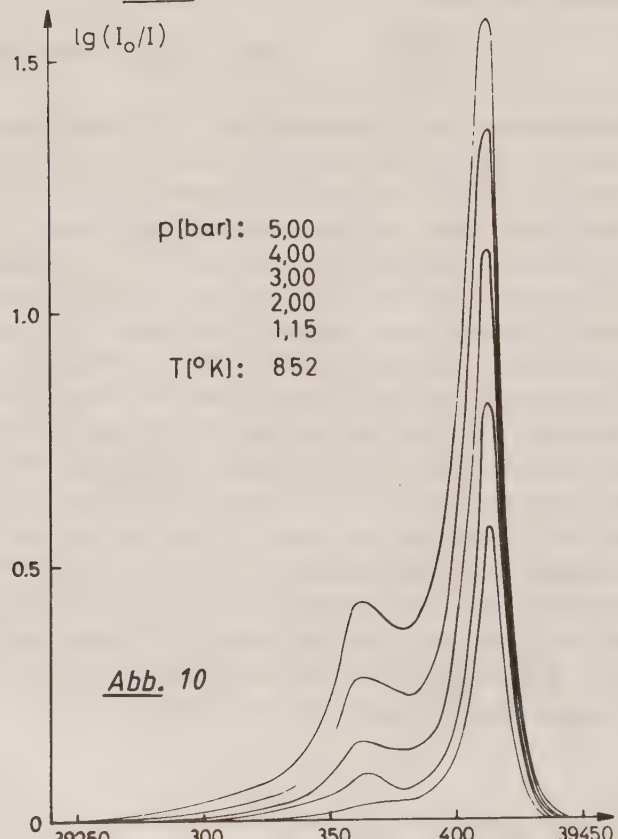

lg (I₀/I)
1.5
1.0
0.5
0
p[bar]: 5,00
4,00
3,00
2,00
1,15
T[°K]: 852
300
350
400
39450

Abb. 10

Abb. 10 zeigt als Funktion der Wellenzahl die gezeichneten Kurven am Beispiel der Resonanzlinie und der anschließenden Molekülbande bei 254,0 nm. Es ist $\log_{10}(I_o/I)$ gegen die Wellenzahl aufgetragen.
Zur Auswertung der Molekülbande muß sie von der überlappenden Atomlinie getrennt werden. Dazu wird der langwelligen Seite der Resonanzlinie eine, dem Dispersionsprofil ähnliche Kurvenform angepaßt:

$$I(\omega) = a \cdot \frac{1 - e^{-(\omega_o - \omega)^2/bN}}{(\omega_o - \omega)^2}$$

a,b sind Anpassungsparameter, N ist die Teilchenzahldichte

Auf diese Art wird erreicht, daß für alle Drucke und Temperaturen ein wohldefiniertes Verfahren zur Trennung der beiden Anteile angewendet werden kann. Der trotzdem relativ große Fehler dieser Methode läßt sich nicht vermeiden, da der exakte Verlauf der druckverbreiterten Resonanzlinie nicht bekannt ist. Außerdem kommt noch das endliche Auflösungsvermögen des Spektrometers hinzu.

Aus der Auftragung der Banden in der Form $\lg(I_o/I)$ gegen die Wellenzahl k (cm^{-1}) wird graphisch das Integral $\int_{\text{Bande}} \lg(I_o/I)\, dk$ bestimmt. Der Logarithmus der Fläche wird in der Abb. 11 gegen den Logarithmus des Drucks aufgetragen. Es ergeben sich innerhalb des experimentellen Fehlers Geraden der Steigung 2. Die Temperaturabhängigkeit der Absorption, die sich ebenfalls der Abb. 11 entnehmen läßt, bestätigt die Zuordnung dieser Banden zu einem van der Waals - Molekül, dessen Dissoziationsenergie zwischen 2 und 3 kcal/Mol liegt (L 20).
Ein Versuch, statt des Logarithmus der Gesamtabsorption den Logarithmus der Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge gegen den Logarithmus des Drucks aufzutragen, führt zu denselben Abhängigkeiten. Die Streuung der Punkte ist allerdings größer als im Falle der Gesamtabsorption. D.h. für Wellenlängen im Bereich der Molekülbanden erhält man Geraden der Stei-

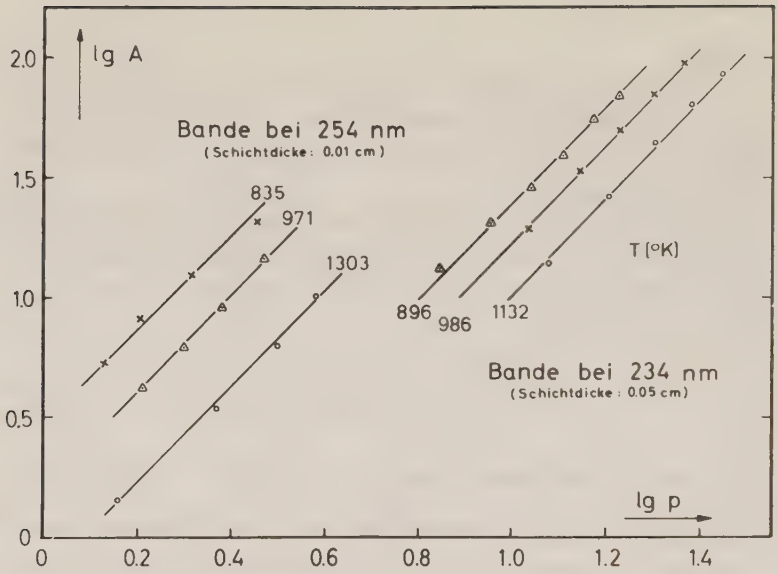


Abb. 11

gung 2 (Intensität proportional p_{Hg}^2) und im Bereich der Atomlinie Geraden der Steigung 1 (Intensität proportional p_{Hg}). Die Verfälschung des Intensitätsverlaufs durch die relativ große Bandbreite des Spektrometers scheint dabei keine Rolle zu spielen.

Für einige Meßreihen wurde auch die Abhängigkeit der Gesamtabsorption der Resonanzlinie vom Druck untersucht. Die Gesamtabsorption ist bei endlicher Schichtdicke und kontinuierlichem Intensitätsverlauf der Lampe gegeben durch:

$$A = \int_{\text{Linie}} \left(1 - e^{-\frac{4\pi\nu}{c} \varkappa n d}\right) d\nu \qquad \text{(L 25)}$$

mit $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, d = Schichtdicke, $n \cdot \varkappa$ = Absorptionsverlauf

Daraus erhält man unter Annahme schwacher Absorption und symmetrischer Linienform zwei Grenzfälle:

a) für $\frac{4\pi e^2}{cnm} \cdot \frac{Nf}{\gamma} d \ll 1$: $A_1 = \frac{2\pi d N f e^2}{3cnm}$

b) für $\frac{4\pi e^2}{cnm} \frac{Nf}{\gamma} d \gg 1$: $A_2 = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{Nfe^2\gamma d}{cnm}}$

Dabei bedeuten: $A_{1,2}$ (Gesamtabsorption) = $\int_{\text{Linie}} \ln(I_o/I)\, dk$
e,m = Elektronenladung bzw. -masse
n = Brechungsindex, N = Teilchenzahldichte, f = Oszillatorenstärke, γ = Halbwertsbreite, d = Schichtdicke, c = Lichtgeschwindigkeit, der Faktor 2/3 berücksichtigt die statistischen Gewichte.

Mit Hilfe der gemessenen Halbwertsbreiten, die sicherlich wegen des zu schlechten Auflösungsvermögens zu groß sind, läßt sich abschätzen, daß der Fall b zutrifft. Unter Verwendung der aus der Literatur bekannten Oszillatorenstärke f = 0,0266 konnten aus den Gesamtabsorptionen die Halbwertsbreiten berechnet werden. Mit diesen wurde noch einmal durch numerische Integration die Gültigkeit der Formel b bestätigt. Für alle Schichtdicken und Drucke ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Teilchenzahldichte. Daraus läßt sich nach Weißkopf (L 26) ein optischer Stoßdurchmesser berechnen. Es ergibt sich aus:

$$\gamma = \sqrt{2}\, \pi \rho^2 \bar{v} N$$

mit: ρ = Stoßdurchmesser
N und γ wie oben
$\bar{v}$ = mittlere Teichengeschwindigkeit

ein Stoßdurchmesser von $\rho = (6 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ cm. (Zum Vergleich: von Orthmann und Pringsheim gemessen $8 \cdot 10^{-7}$ cm (L27), von Weißkopf berechnet $1{,}45 \cdot 10^{-7}$cm)

Trotz der guten Übereinstimmung darf das Ergebnis jedoch nicht überbewertet werden, da die zur Herleitung des Ergebnisses gemachte Voraussetzung der symmetrischen Absorptionslinie nicht erfüllt ist.

In der Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien (z.B. L28) ist bis heute die Eigendruckverbreiterung, insbesondere im Bereich hoher Drucke, noch nicht so bearbeitet, daß ein Vergleich von Theorie und Experiment möglich ist. Sowohl die Stoßtheorie als auch die statistische Theorie gehen davon aus, daß die Niveaus im einzelnen Atom durch ihre Umgebung gestört und damit verbreitert werden. Dabei wird das

Atom als ein weitgehend isoliertes Untersystem betrachtet, dessen Wechselwirkung mit der Umgebung als schwache Störung aufgefaßt werden kann. Eine solche modellmäßige Beschreibung verliert sicher ihre physikalische Rechtfertigung, wenn bei hoher Packungsdichte der Atome die Wechselwirkung, d.h. die Überlappung der Orbitale nächster Nachbarn, so groß wird, daß die Individualität der Atome verloren geht. Dann wird das System besser in einem festkörperähnlichen Modell als Gesamtheit beschrieben. Bei der vorliegenden Problemstellung kann als Kriterium für die Individualität der Atome das Integral:

$$A = \int \psi_n^{(a)}(\vec{r})\, \psi_m^{(b)}(\vec{r})\, d\tau$$

angesehen werden, wobei $\psi_n^{(a)}$ die Eigenfunktion des n-ten Quantenzustandes des Atoms a, $\psi_m^{(b)}$ die des m-ten des benachbarten Atoms b darstellt. Solange dieses Überlappungsintegral näherungsweise verschwindet, wird die Beschreibung durch gestörte Atomniveaus berechtigt sein. Dabei ist zu beachten, daß der Wert von A abhängig von der Höhe der betrachteten Quantenzustände ist. Die Abb. 12 zeigt qualitativ, daß man zunächst für die höchsten Niveaus positive Werte für A erwartet, wenn sich der interatomare Abstand verringert. (Die Abbildung ist L 29 entnommen)

Die Ausdehnung der Elektronenwolke ist näherungsweise proportional zu n^2 (n = Hauptquantenzahl), sodaß bei großem n zuerst eine Überlappung zwischen den Zuständen benachbarter Atome auftritt.

An diesem Bild ändert sich nichts, wenn man berücksichtigt, daß hier statt eines einfach kubischen Kristalls mit definiertem Abstand der Atome ein fluides System vorliegt. Dichtefluktuationen lassen sich im Prinzip dadurch berücksichtigen, daß man eine Abstandsverteilung und einen damit gegebenen mittleren Abstand betrachtet.

Für das Spektrum erwartet man also, daß sich zunächst mit zunehmender Dichte die Energielücke auf der kurzwelligen Seite der Resonanzlinie 253,7 nm schließen sollte. Dies ist

innerhalb der erfaßbaren Grenzen der Absorption der Fall, wie die Abb. 8 zeigt. Die größte Dichte, bei der noch Durchlässigkeit gefunden wurde, beträgt 0,69 gcm^{-3} bei einer Schichtdicke von 6 µ.

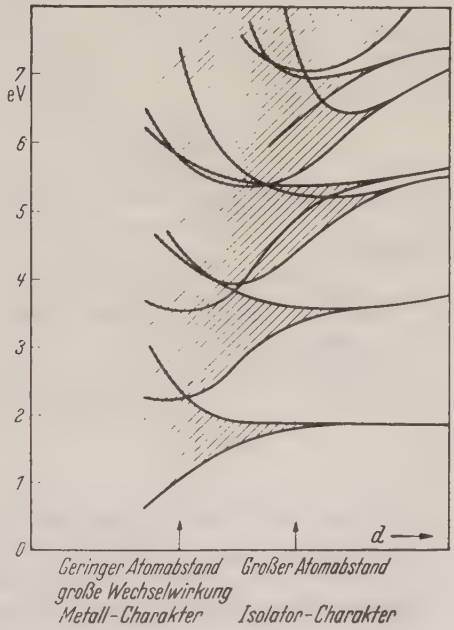


Abb. 12

Übergang der scharfen Energiezustände der Atome in zunehmend verbreiternde Energiebänder und schließlich in ein einheitliches Energiekontinuum infolge zunehmender Wechselwirkung der Atome mit abnehmendem Abstand. Die beiden Pfeile deuten die relativ geringe Wechselwirkung und daher geringe Bandbreite der unteren Bänder bei Isolatorkristallen sowie die große Wechselwirkung und Bandüberlappung bei den Metallen an. (Kurvenverlauf nach Modellrechnungen von Slater)

Der weitere Verlauf mit steigender Dichte läßt sich aus technischen Gründen nur durch Reflexionsmessungen verfolgen. (L 30 und L 31)

In der Abb.13 aus L 31 ist die Reflexion durch die Quecksilberresonanzlinie bei verschiedenen Dichten aufgetragen. Die selektive Reflexion der Resonanzlinie nimmt bei kleinen Dichten zunächst stark zu und geht bei hohen auf sehr geringe Werte zurück. Neue Messungen (L 32) haben ergeben, daß bei Dichten zwischen 1,4 gcm^{-3} und 1,6 gcm^{-3} die selektive Refle-

xion praktisch auf Null zurückgeht. Es kann angenommen werden, daß bei dieser Dichte kein diskretes $6\,^3P_1$-Niveau mehr vorliegt. Die höheren Energiezustände sind so stark verbreitert, daß sie sich zu einem Energieband überlappen.

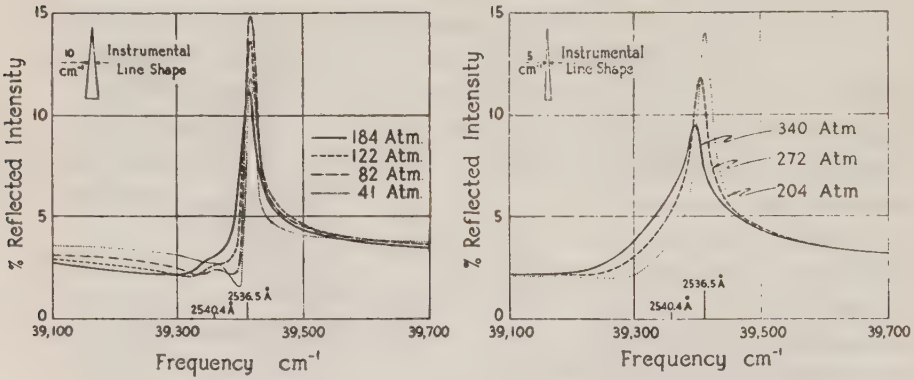


Abb. 13

III.2. Messungen bei hohen Drucken und Temperaturen

In diesem Kapitel sollen die Messungen mit der Niob-Saphirzelle zusammengefaßt und diskutiert werden.

Nachdem wie oben beschrieben Zelle und Autoklav vorbereitet und im Spektrometer eingebaut sind, wird ein Anfangsdruck von etwa 300 bar eingestellt und die Zelle langsam hochgeheizt. Sobald das Quecksilber aus der Schicht verdampft, kann die Justierung vorgenommen werden.
Die Abb. 14 gibt eine Meßreihe am Beispiel der 60 µ - Schicht wieder. Die Absorptionskanten zeigen mit zunehmender Dichte eine starke Rotverschiebung. Bei hohen Dichten schließt sich eine zusätzliche, nur schwach wellenlängenabhängige Absorption an die Kanten zum Infraroten hin an.

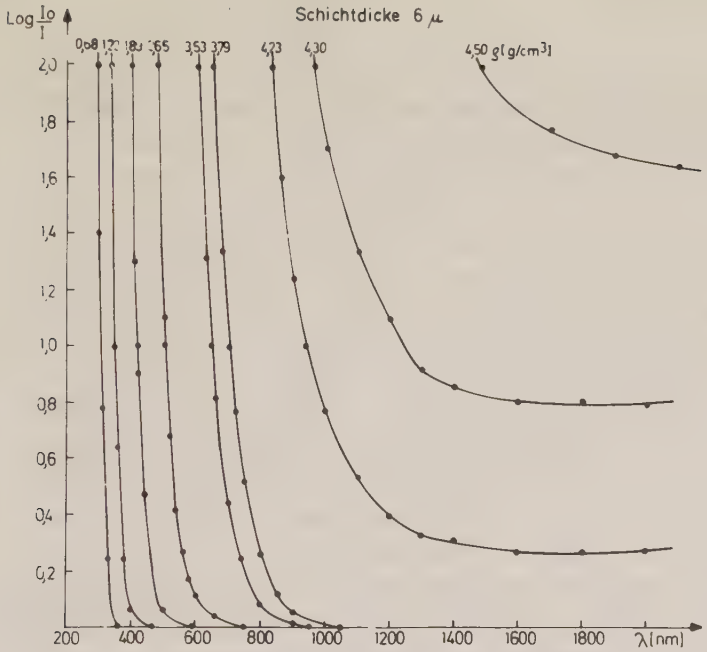


Abb. 14

Sie soll im Folgenden als "konstante" Absorption bezeichnet werden. Wegen ihrer starken Druck- und Temperaturabhängigkeit läßt sie sich bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb der kritischen Temperatur (1490 °C) liegen, schlecht messen, da in diesem Gebiet geringe Änderungen von Druck und Temperatur große Änderungen in der Dichte bewirken. Eine Dichte, die eine meßbare konstante Absorption hervorruft, kann deshalb nur schwer eingestellt werden.

In der Abb. 15 ist der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten ($K = (1/d)\, lg_{10}\, (I_o/I)$ mit d= Schichtdicke) für zwei verschiedene Temperaturen gegen die Wellenlänge aufgetragen. In dieser Darstellung ergeben sich für die Absorptionskanten Geraden. Der konstante Anteil der Absorption wurde nicht mit eingezeichnet. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß der K-Bereich relativ klein ist.
Eine Auftragung des Absorptionskoeffizienten gegen die Energie zeigt die Abb. 16 .

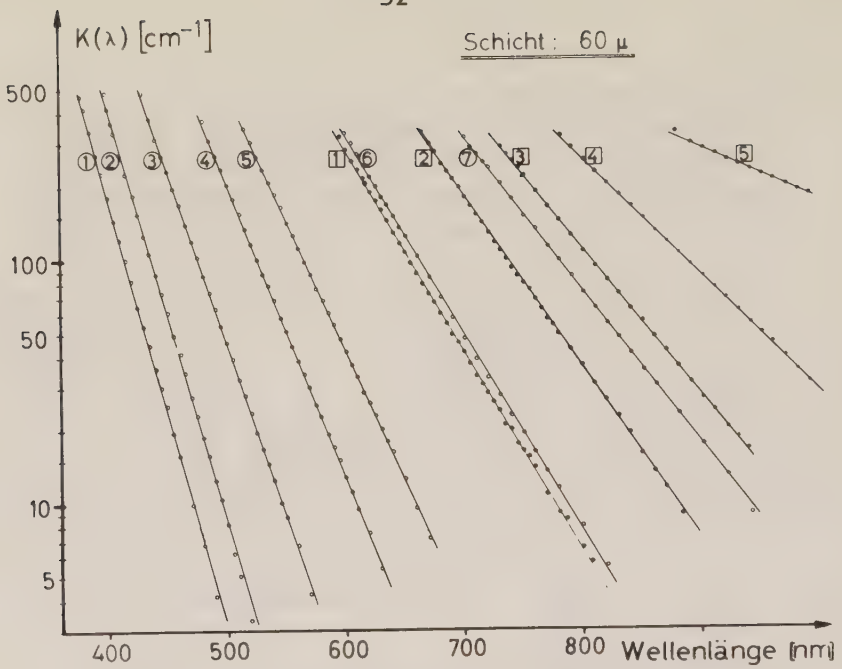


Abb. 15 Kreise: T= 1565 °C Quadrate: T= 1670 °C

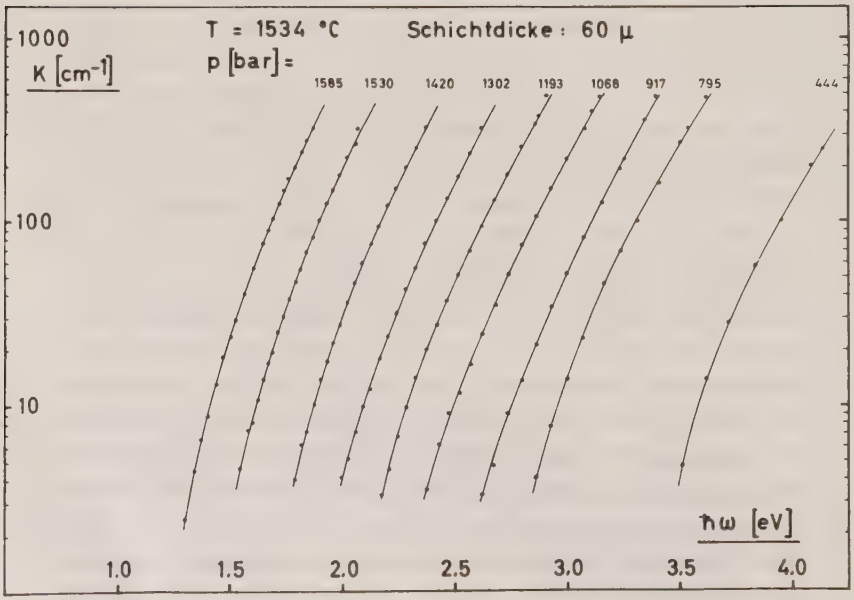


Abb. 16

Ähnlich wie bei den Messungen der Absorptionslinien bei kleinen Drucken werden auch die Hochdruckspektren bei konstanter Wellenlänge in der Form lg K gegen lg p aufgetragen. Dazu wird zunächst lg p für verschiedene konstante Werte von K gegen die Energie $\hbar\omega$ aufgetragen. Abb. 17 zeigt als ein Beispiel dieser Auftragung eine Messung an einer 60 μ - Schicht und T = 1534 °C. Aus den verschiedenen Auftragungen können dann bei konstanter Energie die Werte für lg p und K abgelesen werden. Aus der Abb. 18 ist ersichtlich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit und in dem jeweils gemessenen K-Bereich ein relativ guter linearer Zusammenhang zwischen lg K und lg p besteht. Die Steigung der Geraden nimmt mit abnehmendem $\hbar\omega$ zu. Sie schneiden sich im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit in einem Punkt. Dieser Schnittpunkt liegt bei einem Wert für K zwischen $2 \cdot 10^5$ und $4 \cdot 10^5$ cm^{-1}. Aus dem entsprechenden Wert für lg p ergibt sich eine Dichte von etwa 8,5 gcm^{-3}. Eine Auswahl der Messungen, die auf diese Weise ausgewertet wurden, gibt die folgende Tabelle:

Tab. 3

Schichtdicke (μ)	Temperatur (°C)	resultierende Schnittpunkte: Extinktionsbereich (cm^{-1})	Druck (bar)	Dichte (gcm^{-3})
60	1534	$2 - 4 \cdot 10^5$	2150	8
60	1554	$2 - 4 \cdot 10^5$	2400	8
60	1724	$3 - 5 \cdot 10^5$	2900	8
60	1631	$1 - 3 \cdot 10^5$	2120	6
6	1546	$2 - 4 \cdot 10^5$	2050	7

Bei den Druck- bzw. Dichtewerten in Tab. 3 handelt es sich um die Mittelwerte der entsprechenden Bereiche.

Die Ergebnisse der ersten drei Messungen der Tab. 3 mit der 60 μ - Schicht entstammen einer Meßreihe, d.h. einem Zusammenbau, und es standen genügend Einzelmessungen für die oben beschriebene Kreuzauftragung zur Verfügung. Die beiden anderen Beispiele zeigen, daß die K- und p-Werte der Schnittpunkte zum Teil beträchtlich schwanken können.

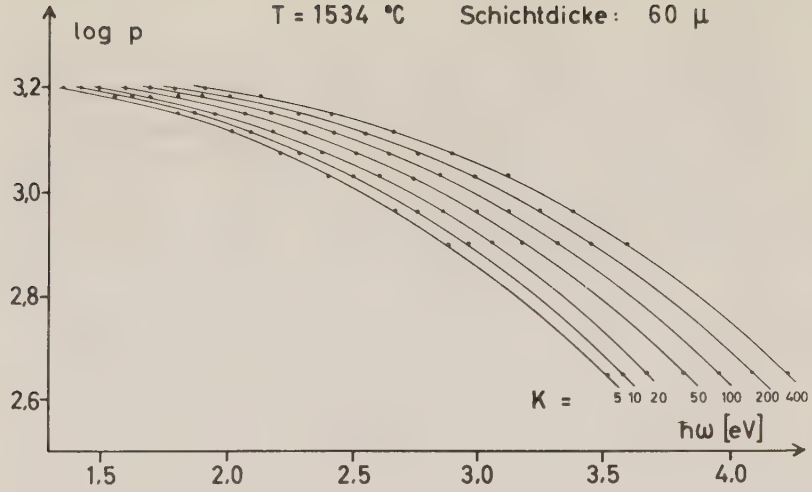

T = 1534 °C Schichtdicke: 60 µ
log p
3,2
3,0
2,8
2,6
K = 5 10 20 50 100 200 400
ħω [eV]
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0

Abb. 17

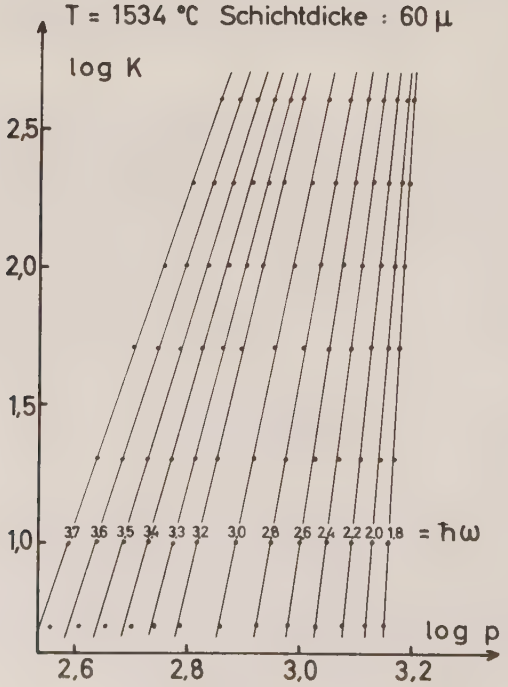

T = 1534 °C Schichtdicke : 60 µ
log K
2,5
2,0
1,5
1,0
37 36 35 34 33 32 30 28 26 24 22 20 18 = ħω
log p
2,6
2,8
3,0
3,2

Abb. 18

Wegen der im Experiment beobachteten Zusammenhänge soll im Folgenden ganz formal, wie bei den Hg_2-Dimeren, versucht werden, die Steigung der Geraden mit Hg_n-Clustern zu verknüpfen. Es soll wieder angenommen werden, daß die Anzahl n die Größe der Steigung bestimmt. Nicht ganzzahlige Werte von n können dann auftreten, wenn sich die Absorption durch verschiedene Cluster überlagert. Für das quasichemische Modell werden folgende Annahmen gemacht:

1) Für jeden Druck und jede Temperatur stellt sich durch die Reaktionen

$$Hg + Hg \rightleftharpoons Hg_2 \; ; \; Hg_2 + Hg \rightleftharpoons Hg_3 \; ; \cdots \; Hg_n + Hg \rightleftharpoons Hg_{n+1}$$

ein Gleichgewicht ein.

2) Die Oszillatorenstärke der Resonanzlinie des Quecksilberatoms wird durch die Clusterbildung nicht beeinflußt.

$K_1 \propto N_{Hg}$ d.h. die Absorptionskonstante des Quecksilberatoms ist proportional der Anzahl N der Atome.

entsprechend:

$K_n \propto n \cdot N_{Hg_n}$ d.h. die Absorptionskonstante K_n des Quecksilberclusters aus n Atomen ist ist proportional der Anzahl dieser Cluster multipliziert mit der Anzahl der Atome n, da jedes absorbieren kann.

3) Das Gleichgewicht läßt sich durch Gleichgewichtskonstanten beschreiben:

$$K_{N,n+1}(T) = \frac{N_{Hg_{n+1}}}{N_{Hg_n} \cdot N_{Hg}}$$

Damit kann man leicht zeigen, daß $N_{Hg_n} = N_{Hg}^n \cdot K_{N,2} \cdot K_{N,3} \cdots K_{N,n}$ ist, bzw.:

$$\lg N_{Hg_n} = n \cdot \lg N_{Hg} + \text{const.}$$

oder unter Verwendung von Annahme 2:

$$K_{N,n+1}(T) = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{K_{n+1}}{K_n} \cdot \frac{1}{N_{Hg}}$$

Die Auswertung der Experimente ergibt einen gemeinsamen Schnittpunkt für alle Geraden im lg K - lg p - Diagramm, wobei allerdings über einen sehr weiten Bereich extrapoliert werden muß. Innerhalb des Modells ist die Absorption durch die Cluster Hg_n in Abhängigkeit vom Druck in diesem Diagramm durch die Gerade mit der Steigung n gegeben, die durch den für alle Geraden gemeinsamen Schnittpunkt geht. Mit diesem Schnittpunkt lassen sich die Geradengleichungen für Geraden mit der Steigung 1,2,3,...,n bestimmen. Aus den Gleichungen erhält man für jeden Druck die Verhältnisse K_{n+1}/K_n und damit die Verhältnisse der Anzahlen der Cluster Hg_{n+1} und Hg_n.

4) Für einen Vergleich zwischen Experiment und Modell muß die Teilchenzahl mit dem gemessenen Druck verknüpft werden. Dazu wird angenommen, daß die Teilchenzahlen N_{Hg_n} den Parialdrucken p_{Hg_n} proportional sind. Die Gleichgewichtskonstanten lassen sich dann schreiben:

$$K_{p,n+1}(T) = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{K_{n+1}}{K_n} \cdot \frac{1}{p_{Hg}}$$

Da die Fugazitäten f nicht bekannt sind, wird dabei als weitere Näherung $f_{Hg} \approx p_{Hg}$ gesetzt. Die Summe der Partialdrucke ergibt den Gesamtdruck.
Die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{p,n+1}(T) = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{K_{n+1}}{K_n} \cdot \frac{1}{p_{Hg}}$$

$$= \frac{n}{n+1} \cdot \frac{K_{n+1}}{K_n} \cdot \frac{1}{p_{ges} - p_{Hg_2} - p_{Hg_3} - \cdots}$$

sind wegen der Näherung $f \approx p$ schwach druckabhängig, da die Differenz zwischen Fugazität und Partialdruck mit zunehmendem Druck größer wird.

Die Verhältnisse K_{n+1}/K_n lassen sich für einen bestimmten Wert von lg p für alle n aus den Geradengleichungen berechnen. Die $K_{p,n}$ und damit die p_{Hg_n} erhält man nach folgendem Rekursionsverfahren:

a) Berechnung von $K_{p,2} = \frac{1}{2} \frac{K_{Hg_2}}{K_{Hg}} \frac{1}{p_{ges} - p_{Hg_2}}$

unter Vernachlässigung von p_{Hg_2}. Aus diesem $K_{p,2}$ läßt sich nach

$$p_{Hg_2} = K_{p,2} \cdot p_{ges}^2 = \frac{1}{2} \frac{K_{Hg_2}}{K_{Hg}} \cdot p_{ges}$$

in erster Näherung ein p_{Hg_2} berechnen, das dann wieder in die erste Gleichung eingesetzt wird, usw., bis p_{Hg_2} konstant ist.

b) Mit p_{Hg_2} erhält man aus:

$$K_{p,3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_{Hg_3}}{K_{Hg_2}} \cdot \frac{1}{p_{ges} - p_{Hg_2}} = \frac{p_{Hg_3}}{p_{Hg_2} \cdot p_{Hg}}$$

ein p_{Hg_3}, mit dem wieder ein p_{Hg_2} berechnet werden kann.

c) Schrittweise Berechnug von höheren Gliedern bis Hg_{15}.

Um zu prüfen, ob die durch das Modell und die optischen Daten gegebenen Partialdrucke eine sinnvolle Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkung in verdichtetem Quecksilber darstellen, soll im Folgenden geprüft werden, inwieweit p-V-T-Daten mit den gewonnenen Partialdrucken konsistent sind.

Aus den Partialdrucken erhält man die Dichten:

$$\rho = \frac{M_i}{RT} \sum p_i$$

M_i = Molgewicht des Clusters i, p_i = Partialdruck des Clusters i, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur

Da , wie schon weiter oben erwähnt, die Lage des Schnittpunkts der Geraden nur in einem gewissen Bereich festgelegt ist, wurde jeweils für ein Wertepaar von Druck und Dichte dieser Schnittpunkt an bekannte Werte angepaßt. Damit konnten dann weitere Dichtewerte berechnet werden. Zum kritischen Vergleich wurden Dichten aus L 33 verwendet, deren Fehler kleiner als 1% angegeben wird. Das Ergebnis zeigt für drei verschiedene Temperaturen die Tabelle 4:

Tabelle 4 (p in bar, ρ in gcm^{-3})

T= 1400 °C	lg p (Schnittpkt.)= 3,405		p=2541	ρ =10
Dichte (ρ)	1,901*	1,460	1,015	0,546
p(gemessen)	1005*	825	610	345
p(berechnet)	1005	821	607	347

T= 1500 °C	lg p (Schnittpkt.)= 3,498		p=3148	ρ =9,8
Dichte (ρ)	1,901*	1,460	1,015	0,546
p(gemessen)	1105*	895	655	370
p(berechnet)	1105	894	655	372

T= 1600 °C	lg p (Schnittpkt.)= 3,588		p=3873	ρ =9,6
Dichte (ρ)	1,901*	1,460	1,015	0,546
p(gemessen)	1205*	965	705	395
p(berechnet)	1205	966	703	396

* Diese Werte wurden zur Anpassung benutzt, die anderen drei berechnet.

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich die Dichten in diesem Bereich fast exakt wiedergeben lassen. Höhere Dichten mit dieser Genauigkeit standen noch nicht zur Verfügung. Es ergibt sich also ein qualitativ konsistentes Bild für die optischen Messungen und die p-V-T-Daten. In dieser einfachen Form kann es aber sicherlich nur innerhalb relativ enger Dichtbereiche gültig sein.

Die Tatsache, daß sich im lg K - lg p - Diagramm (Abb. 18) die Geraden für verschiedene Werte von $\hbar\omega$ schneiden, bedeutet, daß bei einer bestimmten Dichte bzw. einem Dichtebereich die Absorptionskonstante in dem ausgewerteten Wellenlängenintervall (etwa 300 nm bis 900 nm) wellenlängenunabhängig wird. Ein solches Verhalten beobachtet man näherungsweise für die Absorptionskonstanten von Metallen. Hier liegt K in diesem Bereich in der Größenordnung 10^6 - 10^7 cm^{-1} und ist nur wenig wellenlängenabhängig. Der durch die Extrapolation erhaltene Schnittpunkt ergibt ein K von etwa 10^5 cm^{-1} und eine Dichte von etwa 10 gcm^{-3}. Bei dieser Dichte zeigt das Quecksilber schon typisch metallische Eigenschaften, wie später noch erläutert wird. Ein K-Wert von 10^5 cm^{-1} wäre also durchaus sinnvoll.

Aus den für die p-V-T-Daten berechneten Partialdrucken von p_{Hg_2} und p_{Hg} erhält man die Gleichgewichtskonstante:

$$K_p = p_{Hg_2}/p_{Hg}^2 = 2 \cdot 10^{-4} \quad (bar^{-1}) \quad \text{für } T = 1600\ ^\circ C$$

Vergleicht man diesen Wert mit der Gleichgewichtskonstanten, die mit der Dissoziationsenergie des Quecksilberdimeren (L 20) berechnet wird, so erhält man eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Es ergibt sich aus der Dissoziationsenergie:

$$K_p = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \quad (bar^{-1}) \quad \text{für } T = 1600\ ^\circ C$$

Die Existenz höherer Hg_n-Cluster wird durch eine experimentelle Arbeit von P.J. Harbour (L 34) bestätigt, in der massenspektrometrisch noch Werte bis zu $n = 5$ in übersättigtem Quecksilberdampf nachgewiesen werden.

Die bisher aufgeführten Überlegungen bezogen sich nur auf Messungen mit einer Schichtdicke des Quecksilberfilms, also nur auf jeweils eine Meßreihe. Die Kombination mit Messungen an anderen Schichtdicken war aus folgendem Grund nicht möglich: Es konnten bei verschiedenen Messungen keine exakt gleichen Temperaturen eingestellt werden. Das wird deutlich, wenn man die möglichen Fehler der Messung betrachtet.
Da zur kritischen Beurteilung auch der anderen Messungen die Kenntnis der auftretenden Fehler wichtig ist, soll an dieser Stelle darauf eingegangen werden, bevor die anderen Ergebnisse dargestellt werden.

III.3. Fehlerdiskussion

Die Fehler, die aus der direkten Bestimmung der einzelnen Meßgrößen resultieren, sind klein gegenüber den apparativen Fehlern, die prinzipiell bei sehr hohen Temperaturen und Drucken auftreten. D.h. die Messung der Spannung der Thermoelemente, die Messung des Drucks und auch die Messung

der Absorption ($A = lg_{10} (I_o/I)$) sind genauer als 1 %, wenn man sich bei der Bestimmung von A auf den Bereich von $A = 0{,}05$ bis $A = 0{,}95$ beschränkt. (Außerhalb dieses Bereiches kann der Fehler etwas größer sein.)

Zu den prinzipiellen Unsicherheiten gehören die folgenden möglichen Fehler, die durch die hohe Temperatur und den hohen Druck bedingt sind:

- Dicke der Quecksilberschicht

  Eine eventuelle Änderung der Schichtdicke beim Hochheizen der Zelle kann nicht geprüft werden (außer durch die Reproduzierbarkeit).

- Bestimmung der Temperatur der Schicht

  Die mit den Thermoelementen gemessenen Temperaturen müssen korrigiert werden, um die Temperatur der Schicht zu erhalten. Dazu wird bei verschiedenen Drucken die Temperatur so variiert, daß das Quecksilber aus der Schicht verdampft und wieder kondensiert. Durch Vergleich mit der Dampfdruckkurve läßt sich die Temperatur der Schicht bestimmen. Das Verdampfen des Quecksilbers bei konstantem Druck erstreckt sich über einen Bereich von etwa 20°, während die Kondensation relativ scharf (± 5°) erfolgt. Die Differenz aus der Kondensationstemperatur und der entsprechenden Temperatur aus der Dampfdruckkurve wird gegen die Temperatur aufgetragen. Durch Extrapolation auf die Meßtemperatur ergibt sich die notwendige Korrektur. Sie liegt in der Größenordnung 20 - 40 °. Da die Dampfdruckkurve selber (L 3) mit einem Fehler von ± 10 °C und ± 25 bar angegeben wird, müssen die so bestimmten Temperaturen mit mindestens diesem Fehler behaftet sein. Über die Temperatur und den Druck erfolgt aber die Verknüpfung mit der Dichte. Die in dieser Arbeit verwendeten Dichten wurden dadurch erhalten, daß die von verschiedenen Autoren gemessenen Dichten (L 3 , L 4 , L 10) über eine Isochorendarstellung ausgeglichen wurden. Diese Methode wurde gewählt, weil bei den meisten Substanzen die Isochoren in guter Näherung Ge-

raden sind (L35). Die Werte der einzelnen Autoren wurden jeweils in den Bereichen besonders stark berücksichtigt, in denen die angewandte Meßmethode den anderen überlegen sein sollte.

- Fehler der Absorptionsmessung

Das Spektrometer mißt den Anteil des Lichts, der durch die Probe geht, wobei man berücksichtigen muß, daß die Transmission T sich aus einem absorbierten und einem reflektierten Anteil zusammensetzt. Zur exakten Bestimmung der Absorptionskonstanten K muß die Reflexion R berücksichtigt werden.

$$T = \frac{(1-R)^2(1+k^2/n^2)}{\exp Kd - R^2 \exp -Kd}$$

d = Schichtdicke
n = Brechungsindex

Für das vorliegende System gilt: $k^2 \ll n^2$
und: $\exp 2Kd \gg R^2$

Daher vereinfacht sich die Beziehung zu:

$$T = (1-R)^2 \exp -Kd$$

Da der Brechungsindex des verdichteten Quecksilbers nicht bekannt ist, läßt sich auch das Reflexionsvermögen nicht ermitteln. Man kann es aber, da die Messungen bei verschiedenen Schichtdicken durchgeführt wurden, abschätzen. Berücksichtigt man dabei auch die anderen möglichen Fehler, wie z.B. Dichte, so zeigt sich, daß R im gesamten Bereich nicht größer als 0,05 ist. Diese Abschätzung muß bei großen Dichten ungültig werden. Es ist fraglich, ob sie noch für die höchsten gemessenen Dichten von über 4,5 gcm^{-3} zutrifft. Dieser Dichtebereich konnte nur noch mit der kleinsten Schichtdicke von 6 µ erfaßt werden.

III.4. Absorptionskanten

Nach dieser Fehlerbetrachtung sollen nun die Absorptionsmessungen bei höheren Dichten im Zusammenhang dargestellt und diskutiert werden.

Es wurde mit drei Schichtdicken über einen Bereich der Absorptionskonstanten von $K = 0{,}5\ cm^{-1}$ bis $K = 2 \cdot 10^4\ cm^{-1}$ gemessen. Eine Zusammenfassung zeigen die Abb. 19 (für T= 1550 °C) und die Abb. 20 (für T= 1640 °C). Die eingezeichneten Punkte sind gemessen, die durchgezogene Kurve berechnet. K ist in diesen Abbildungen als $K = (1/d) \ln (I_o/I)$ angegeben. Die Kombination der einzelnen Messungen erfolgte durch Interpolation aus Kreuzauftragungen.

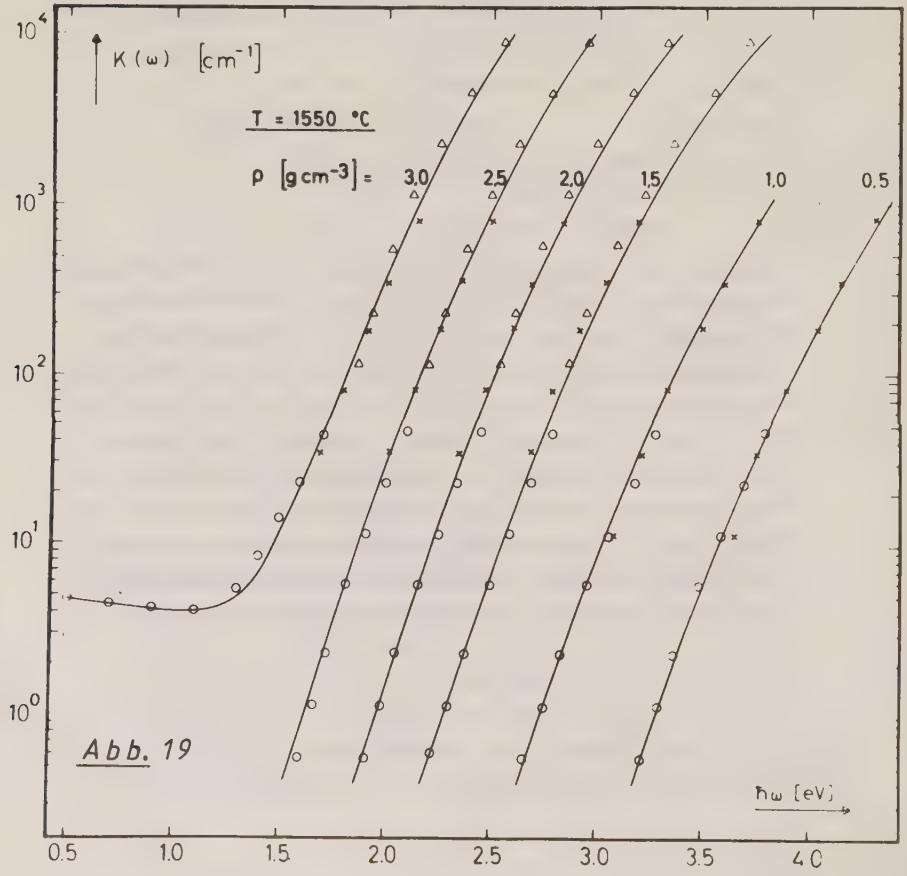


Abb. 19

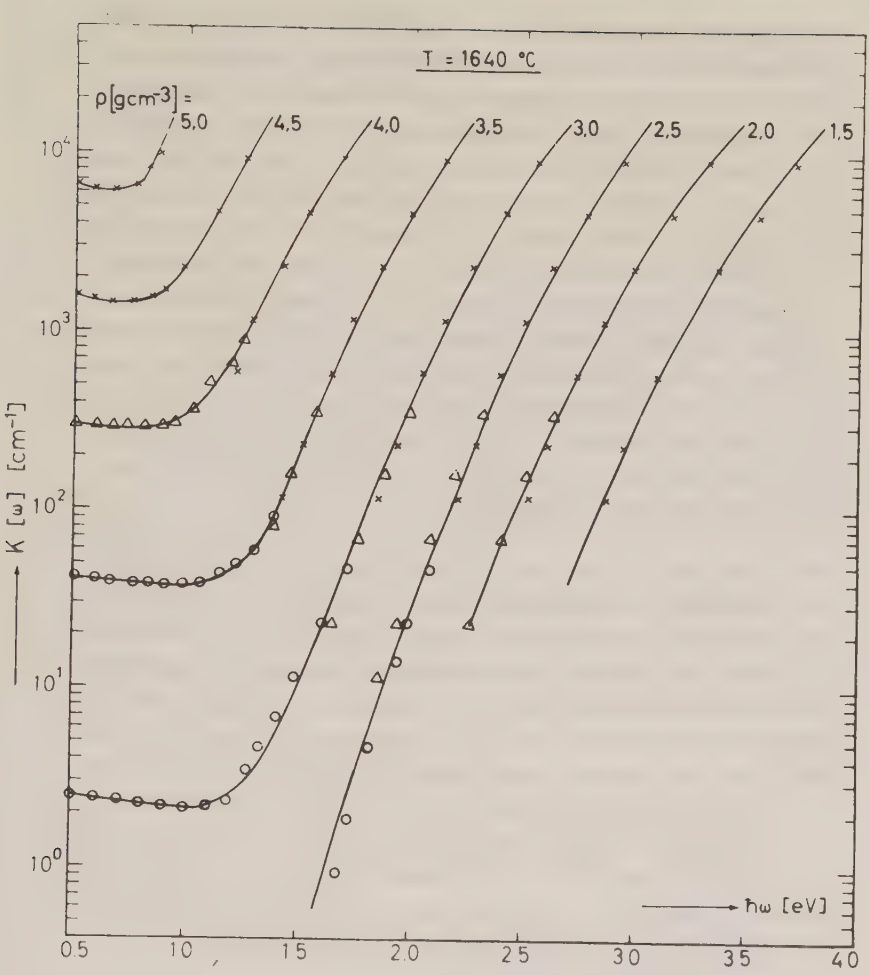


Abb. 20

Das Absorptionsspektrum des überkritischen Quecksilbers wurde, wie aus den Abbildungen ersichtlich, von relativ kleinen Dichten bis zur Dichte 5 gcm^{-3} gemessen. Da diese Dichte schon sehr nahe bei der kritischen Dichte von 5,3 gcm^{-3} liegt, erscheint eine Beschreibung der Absorptionsspektren mit dem für Gase niedriger Dichte üblichen Modellen, bei denen die

Störung der Energieniveaus der Elektronen als relativ klein angenommen wird, nicht mehr gerechtfertigt. In kondensierten Phasen hoher Dichte, in denen die Überlappung der Orbitale von Nachbaratomen oder Molekülen so groß ist, daß die Energieniveaus zu Energiebereichen aufspalten, ist es, wie schon weiter oben erwähnt, vernünftig, zur Beschreibung das für kondensierte Phasen, speziell für Festkörper, entwickelte Bändermodell heranzuziehen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß man in Systemen mit starken Fluktuationen im Abstand - wie fluides Quecksilber bei hohen Temperaturen - keine scharfen Bandkanten hat. Die für den Festkörper beobachteten Singularitäten in der Zustandsdichte an der Bandkante verschmieren in ungeordneten Systemen. Trotzdem ist natürlich die Zustandsdichte N(E) auch für solche Systeme definiert (vgl. z.B. L 36).

Wenn zweiwertige Atome wie Quecksilber in einem einfach kubischen Gitter angeordnet sind, dann findet bei Vergrößerung des Abstandes zwischen den Atomen, d.h. bei Vergrößerung des Volumens, ein Übergang von einem metallischen in einen nichtmetallischen Zustand statt. Die Überlappung zwischen Leitungs- und Valenzband wird dabei geringer, und es bildet sich bei einem bestimmten Volumen eine Energielücke, in der N(E)= O ist. Im Gegensatz zum Kristall wird N(E) in ungeordneten Systemen für T größer O prinzipiell nicht Null. Nach Mott (L 15) und Cohen (L 16) bildet sich lediglich ein tiefes Minimum in dem Verlauf von N(E), eine Pseudoenergielücke, in der im Falle des Quecksilbers das Ferminiveau liegt.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ς (L 5), der Thermokraft S (L 11) und der Hall-Konstanten R_H (L 12) zeigen den Metall-Nichtmetall-Übergang, wenn das Quecksilber oberhalb seiner kritischen Temperatur von T_k = 1490 °C kontinuierlich expandiert wird. Bei großen Dichten zwischen 13,5 gcm^{-3} und 11 gcm^{-3} hat die Hall-Konstante denselben Wert, wie er nach dem Modell der freien Elektronen (FE - Modell) berechnet wird. S und ς lassen sich nach der Theorie von Ziman (nearly-free-electron-, NFE- Modell, L 37) beschreiben.

Bei Dichten zwischen 11 gcm^{-3} und 9 gcm^{-3} beginnt sich in der Nähe der Fermienergie E_f ein Minimum in N(E) zu bilden. R_H und ς lassen sich dann mit der Annahme erklären, daß N(E) in diesem Bereich auf etwa 30 % des FE-Wertes $N(E_f)_{frei}$ abnimmt. (L 36). Unter Verwendung des Anderson-Kriteriums (L 18) für Lokalisierung auf Grund struktureller Unordnung schätzt Mott (L 36) ab, daß bei einem Wert von $N(E_f)/N(E_f)_{frei} \leq 1/3$ eine Lokalisierung der Zustände innerhalb des Minimums von N(E) in der Nähe von E_f eintritt. Bedingt durch das Auftreten lokalisierter Zustände zeigt das Quecksilber im Dichtebereich $\rho < 8$ gcm^{-3} ein halbleiterähnliches Verhalten für die Leitfähigkeit und die Thermokraft (L 5).

Auch die optischen Eigenschaften sind denen amorpher Halbleiter sehr ähnlich. Vergleicht man die Absorptionskanten des Quecksilbers bei konstanter Dichte mit denen des amorphen As_2S_3, Se oder $Ge_{16}As_{35}Te_{28}S_{21}$, um nur einige Beispiele zu nennen, kann man feststellen, daß bis zu K-Werten von etwa $10^2 - 10^3$ cm^{-1} für den Zusammenhang zwischen K und $\hbar\omega$ innerhalb der Meßgenauigkeit für alle diese Materialien ein exponentielles Gesetz gilt:

$$K = A \cdot \exp(a(\hbar\omega - E_o)/kT)$$

Dies ist die sogenannte Urbach-Regel, die zuerst für Alkalihalogenidkristalle beobachtet wurde. A und a sind Konstanten (L 38).
Die Temperaturabhängigkeit ist für viele Halbleiter gefunden worden, konnte aber bei den vorliegenden Messungen nicht mit Sicherheit bestätigt werden. E_o ist ungefähr die optische Energielücke bei 0 K. Eine allgemein gültige, theoretische Deutung der Urbach-Regel konnte bisher nicht gegeben werden. Zwei mögliche Erklärungsversuche sollen kurz erwähnt werden:

Dow und Redfield (L 39) nehmen an, daß die Proportionalität von ln K zu $\hbar\omega$ durch lokale elektrische Felder erklärt werden kann, die eine Verbreiterung von Exzitonenlinien verursachen. Solche Felder können z.B. durch Fluktuationen der

Zusammensetzung oder der Dichte entstehen. Das Ergebnis ihrer Rechnung gibt die Urbach-Regel vernünftig wieder.

Ein anderes Modell wurde speziell für amorphe Halbleiter von Tauc (L 40) entwickelt. Er geht davon aus, daß das durch die Unordnung bedingte Ausschmieren der Bandkanten zu "Schwänzen" in der Zustandsdichte innerhalb der Energielücke führt, die eine exponentielle Abhängigkeit von der Energie haben. Mit dieser und der zusätzlichen Annahme, daß das Übergangsmatrixelement für die optische Absorption energieunabhängig ist, konnte er die für die amorphen Halbleiter beobachteten exponentiellen Urbachkanten erklären. Die Annahme von Tauc bedeutet aber, daß alle amorphen Halbleiter, deren Absorptionskanten sich mit der Urbach-Regel beschreiben lassen, prinzipiell denselben Verlauf von N(E) innerhalb der Energielücke haben müssen.

Für amorphe Systeme ist der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient $K(\omega)$ und der Zustandsdichte gegeben durch: (siehe z.B. L 36)

$$\textcircled{1} \qquad K(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^2 a}{n_o c m^2} \int N_v(E) \cdot N_c(E + \hbar\omega)\, dE$$

Diese Beziehung gilt für Interbandübergänge, d.h. für Übergänge zwischen verschiedenen Bändern, bei der Temperatur T = 0 K. Vorausgesetzt ist ein konstantes, energieunabhängiges Matrixelement.

a= mittlerer atomarer Abstand $\hbar$= Plancksche Konstante
e,m= Elektronenladung bzw. -masse n_o= Brechungsindex
ω = Frequenz $N_v(E)$= Zustandsdichte des Valenzbandes
$N_c(E)$= Zustandsdichte des Leitungsbandes

Optische Messungen können also nur Aussagen über das Produkt der Zustandsdichten liefern. Nur unter der Annahme, daß $N_c(E) = N_v(-E)$ ist, kann man Aussagen über den Verlauf der Zustandsdichten erhalten.
Nach dem FE-Modell ergibt sich eine parabolische Abhängigkeit für N(E) von E, d.h.:

$$\textcircled{2} \qquad N(E) \propto E^{(1/2)}$$

Setzt man diese Beziehung in die obere Gleichung (1) ein, erhält man:

$$③ \qquad K(\omega) = \text{const} \cdot (\hbar\omega - E_g)^2 / \hbar\omega$$

Die Energie E_g bezeichnet man als optische Energielücke. Sie kann etwas von dem E_o der Urbach-Regel verschieden sein. Wie schon weiter oben erwähnt, bewirkt bei den amorphen Halbleitern die fehlende Fernordnung, daß N(E) in der Energielücke nicht verschwindet, sondern endliche Werte behält. Das Integral: $\int N_v(E) \cdot N_c(E + \hbar\omega)\, dE$ wird allerdings klein und damit auch $K(\omega)$. Die Unordnung beeinflußt also hauptsächlich die kleinen K-Werte. Für große K ist in sehr vielen Fällen der obige Zusammenhang (3) gültig, und man kann aus einer Auftragung $\sqrt{K(\omega) \cdot \hbar\omega}$ gegen $\hbar\omega$ die optische Energielücke bestimmen.

Den konstanten Anteil der Absorption, der sich zu kleinen Energien hin an die Absorptionskanten anschließt, kann man Intrabandübergängen zuordnen. Im Falle freier, thermisch angeregter Ladungsträger sollte K proportional zum Quadrat der Wellenlänge sein, vorausgesetzt, daß $(\omega \mu m/e)^2 \gg 1$ ist. (ω = Frequenz des eingestrahlten Lichts, μ, m = Beweglichkeit bzw. Masse des Elektrons, e = Elementarladung) Auftragungen der gemessenen K-Werte für den konstanten Anteil gegen λ^2 ergeben Geraden, sodaß diese Proportionalität innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt zu sein scheint. Der Wellenlängenbereich ist aber viel zu klein, um sicher zu sein, daß es sich um Absorption durch freie Ladungsträger handelt.

Wenn sich lokalisierte Zustände innerhalb des Minimums von N(E) bilden, nimmt auch die Beweglichkeit dieser Zustände sehr stark ab, und man muß neben der Energielücke auch ei- Beweglichkeitslücke betrachten. Nur solche Ladungsträger, die sich auf Grund der hohen Temperatur in angeregten Zuständen oberhalb der Beweglichkeitsschulter befinden, können überhaupt nur einen Beitrag zur Absorption durch freie La-

dungsträger liefern.

Eine weitere Art von Intrabandübergängen sind Übergänge aus "lokalierten" Zuständen des Bandes in "freie" Zustände desselben Bandes. Hindley (L41) erhält aus dem "random phase model" folgende Beziehung zwischen der Zustandsdichte eines Bandes und dem Absorptionskoeffizienten, wobei kein Unterschied zwischen frei-frei und lokalisiert-frei Übergängen gemacht wird:

$$④ \qquad K(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2 h^2 a \lambda^2}{3 m^2 \omega nc} \int N(E) \cdot N(E + \hbar\omega) \, (f(E) - f(E+\hbar\omega)) \, dE$$

$N(E)$ und $N(E + \hbar\omega)$ ist die Zustandsdichte eines Bandes an den Stellen E und $E + \hbar\omega$. Wegen der angenommenen Symmetrie von N_v und N_c ergibt sich $K(\omega)_{gesamt} = 2 \cdot K(\omega)$.

Die Konstanten haben diesselbe Bedeutung wie in der Gleichung (1). Die Fermifunktion f(E) berücksichtigt die Temperatur.
Mit dem Modell schätzt Hindley das elektronische Übergangsmoment zu $\lambda^2 \cdot (h^2/a^2)$ ab. λ ist ein dimensionsloser Parameter, der vom Grad der Überlappung benachbarter Zustände abhängt, d.h. $0 < \lambda < 1$.

In diesem Modell, das ursprünglich von Cohen (L16) und Mott (L 42) vorgeschlagen wurde, wird angenommen, daß der Absorptionsvorgang beschrieben werden kann mit Zuständen, für die die elektronischen Wellenfunktionen keinerlei Phasenkorrelation zwischen verschiedenen Zentren haben, d.h. die Phasen ändern sich willkürlich von Atom zu Atom. Die physikalische Grundidee, die dieser Näherung zugrunde liegt, stellt die Wellenfunktion $|K\rangle$ in der "tight-binding" Näherung als:

$$|K\rangle = \sum_n a_{Kn} |n\rangle$$

dar. Darin ist $|n\rangle$ eine atomare Wellenfunktion. Die Koeffizienten a_{Kn} werden in die Form:

$$a_{Kn} = |a_{Kn}| \exp(i \phi_{Kn})$$

gebracht, wobei ϕ_{Kn} eine zufällige Phase darstellt.

Um die Theorie mit der Messung vergleichen zu können, fehlt noch die Kenntnis über N(E). Wie schon erwähnt, ist N(E) proportional $E^{1/2}$ für das Modell freier Elektronen. Die starke Unordnung des fluiden Quecksilbers bei den hohen Temperaturen des Experiments bewirkt ein Ausschmieren der Bänder an den Bandkanten. Es wird im Folgenden, in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von Bronch-Buvich (L 43), angenommen, daß in der so gebildeten Pseudoenergielücke der Verlauf von N(E) durch eine Gauß-Kurve beschrieben werden kann. Das Ausschmieren der Bandkante wird dann als Folge von Fluktuationen im Potential (bewirkt z.B. durch Fluktuationen in der Dichte) verstanden. (Siehe neben Bronch-Buvich auch Eggarter und Cohen, L 44)

Um die Rechnung für den Vergleich zwischen Messung und Theorie möglichst einfach zu gestalten, wird folgende Form der Bänder gewählt:
Die beiden Funktionen $f_1 \propto E$ und $f_2 \propto \exp(-bE^2)$ werden so kombiniert, daß sie sich im Wendepunkt von f_2 schneiden. Durch diese Bedingung ist die Lage der Kurven festgelegt. In der Abb.21 ist E_f die Fermienergie und E_g die Energielücke. Im Folgenden wird die Fermienergie mit μ bezeichnet. E_g soll durch den Abstand der Nullpunkte der f_1 gegeben sein. Daraus erhält man für die Energiekoordinaten in f_2 die notwendige Transformation.

Leitungsband	$\mu + (1/2)E_g + e^{-1} - 1/\sqrt{2b}$
Valenzband	$\mu - (1/2)E_g - e^{-1} - 1/\sqrt{2b}$

Die analytische Form der Bänder ergibt sich zu:

$$N_v(E) = A(\mu - \tfrac{1}{2}E_g - E)^{1/2} \quad \text{für} \quad E < \mu - \tfrac{1}{2}E_g - e^{-1}$$

$$N_v(E) = A\exp\text{-}b(\mu - \tfrac{1}{2}E_g - e^{-1} - \frac{1}{\sqrt{2b}} - E)^2 \quad \text{für} \quad E > \mu - \tfrac{1}{2}E_g - e^{-1}$$

$$N_c(E) = A(E - \mu - \tfrac{1}{2}E_g)^2 \quad \text{für} \quad E > \mu + \tfrac{1}{2}E_g + e^{-1}$$

$$N_c(E) = A\exp\text{-}b(E - \mu - \tfrac{1}{2}E_g - e^{-1} - \frac{1}{\sqrt{2b}})^2 \quad \text{für} \quad E < \mu + \tfrac{1}{2}E_g + e^{-1}$$

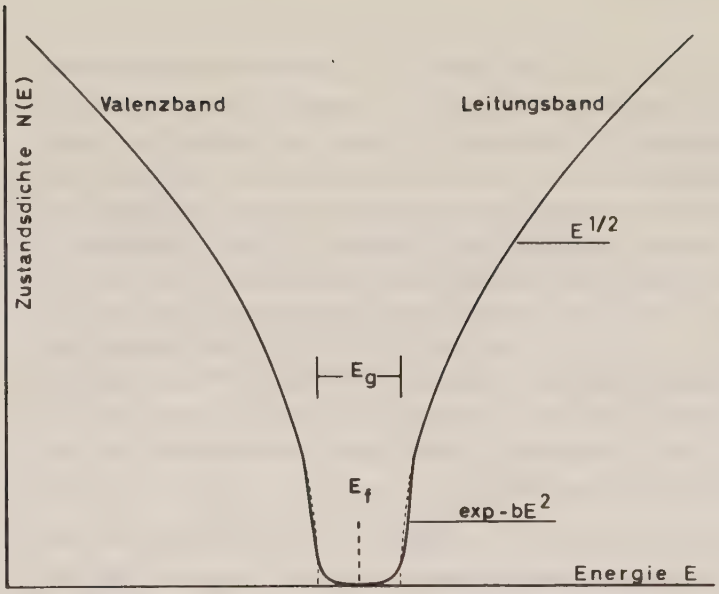


Abb. 21

Diese Funktionen werden in Gleichung 1 und 4 eingesetzt. Die Integration wird unter Berücksichtigung der Gültigkeitsbereiche durchgeführt. Über den Parameter b werden die berechneten Werte der Interbandabsorption an die Messung angepaßt. Der Verlauf der Absorptionskanten läßt sich am besten mit b = 4 darstellen. Um den Absolutwert der Absorption richtig wiederzugeben, wird ein weiterer Faktor benötigt, da die berechneten Werte zu groß sind. Dieser Faktor ist notwendig, da sowohl das elektronische Übergangselement wie die Konstante A, für die der Wert aus dem FE-Modell verwendet wurde, korrigiert werden müssen.

Für die Absorptionskanten der Abb. 19 ergibt sich:

ρ (gcm^{-3})	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
E_g (eV)	4,03	3,73	3,21	2,95	2,66	2,36
Faktor	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Mit den Werten für E_g und b, wie sie sich für die Kanten ergeben, wird auch der Anteil der Intrabandabsorption berechnet. Die Anpassung der Absolutwerte erfolgt über λ. Die gesamte Absorptionskurve erhält man durch Addition der beiden Anteile. Die Abb. 20 zeigt, daß auch nach diesem Modell die "konstante" Absorption nur wenig wellenlängenabhängig ist in Übereinstimmung mit der Messung.
Die Größe von λ in Abhängigkeit von der Dichte zeigt für die Abb. 20 die folgende Tabelle:

(gcm^{-3})	3,0	3,5	4,0	4,5
E_g (eV)	2,35	1,90	1,50	1,15
λ	$4{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-1}$	$1{,}7\cdot10^{-1}$	$2{,}3\cdot10^{-1}$

Der Brechungsindex n wird bei der Berechnung von $K(\omega)$ als wellenlängenunabhängig angenommen. Es werden Werte verwendet wie sie sich nach Clausius-Mosotti aus der Polarisierbarkeit des Quecksilbers ($5{,}1\cdot10^{-24}$ cm^3) für die jeweiligen Dichten ergeben.
Mit den weiter oben gemachten Annahmen über die Form der Zustandsdichte kann die Messung im Rahmen des "random phase models" für die Inter- bzw. Intrabandabsorption innerhalb der Meßgenauigkeit beschrieben werden. Es muß aber noch einmal deutlich darauf hingewiesen werden, daß die Unkenntnis des Übergangselements und der tatsächlichen Form der Zustandsdichte den Wert der Rechnung stark einschränkt. Da die optischen Messungen nur Aussagen über das Produkt der Zustandsdichten liefern, sind eindeutige Aussagen nicht möglich. Die Genauigkeit der Messung reicht auch nicht aus, um zu unterscheiden, ob es sich bei den Absorptionskanten (für K kleiner als 10^3) um Kanten des Urbach-Typs ($\lg K$ proportional $\hbar\omega$) handelt, oder ob sie leicht gekrümmt verlaufen, wie es die Rechnung ergibt.

III.5. Dichte- und Temperaturabhängigkeit des Absorptionsverlaufs

Die Abb. 19 zeigt für eine Temperatur von 1550 °C die starke Rotverschiebung der Absorptionskanten mit der Dichte. Der "konstante" Anteil der Absorption soll zunächst außer Acht gelassen werden. Die Dichte ändert sich von Kante zu Kante um jeweils 0,5 gcm^{-3}. Man sieht, daß für Dichten von $\rho < 1{,}5\ gcm^{-3}$ die Rotverschiebung bei gleicher Zunahme der Teilchenzahl stärker ist, als bei $\rho > 1{,}5\ gcm^{-3}$. Betrachtet man z.B. die Absorptionskonstanten bei der Energie $\hbar\omega = 3$ eV, so beträgt sie für die Dichte 1 gcm^{-3} 8 cm^{-1} und für die Dichte 1,5 gcm^{-3} 240 cm^{-1}. Sie ändert sich also um einen Faktor 30, während eine Erhöhung der Dichte von 1,5 gcm^{-3} auf 2 gcm^{-3} den K-Wert bei dieser Wellenlänge nur um einen Faktor 8 vergrößert. Dieser Effekt, daß sich die Dichteabhängigkeit der Rotverschiebung in der Nähe der Dichte 1,5 gcm^{-3} ändert, konnte bei allen Messungen beobachtet werden. Man kann diese Änderung in einem ρ-$\hbar\omega$ - Diagramm darstellen,

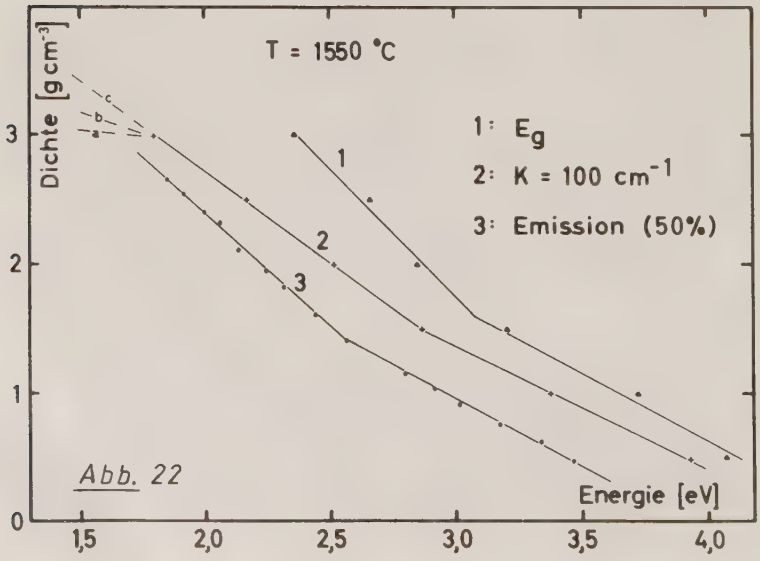


Abb. 22

Wie es die Abb. 22 zeigt. Als Kurve 1 sind die Werte $\hbar\omega = E_g$ gegen die entsprechenden Dichten aufgetragen. Es wurden die E_g-Werte benutzt, die sich aus dem Angleichen der berechneten Kurven an die gemessenen Kurven der Abb. 20 ergaben. Als Kurve 2 wurden aus derselben Abb. für konstante K-Werte (K= 100 cm^{-1}) die Energien abgelesen und gegen die Dichten aufgetragen. Kurve 3 resultiert aus den Emissionsmessungen, die in Abb. 27 dargestellt sind. Die $\hbar\omega$ -Werte sind bei Emissionen von 50 % abgelesen. Die Emissionsmessungen werden später diskutiert. Es soll hier nur erwähnt werden, daß sie denselben Effekt zeigen, nämlich, daß sich der Verlauf der Kurven in zwei Dichtebereiche einteilen läßt. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wenn man die Lage der Kanten gegen die Dichte aufträgt. Der Dichtebereich, in dem sich der"Knick" befindet, liegt zwischen 1,4 gcm^{-3} und 1,6 gcm^{-3}. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen $1{,}4<\rho<1{,}6$ wird kontinuierlich erfolgen und sicherlich nicht so scharf, wie er durch den "Knick" dargestellt ist. Die genaue Abhängigkeit $\rho - \hbar\omega$ kann aber aus experimentellen Gründen nicht gemessen werden. Auftragungen bei konstantem K, entsprechend Kurve 2, bestätigen das Vorhandensein dieses Verlaufs für alle Messungen, die bei den entsprechenden Dichten durchgeführt wurden.

Für Dichten kleiner als 3 gcm^{-3} konnte keine eindeutige Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte festgestellt werden. Die Ursache kann mangelnde Genauigkeit der Messung sein. Bei Dichten, die größer sind als 3 gcm^{-3}, wird dagegen ein deutlicher Temperatureffekt sowohl bei den Kanten als auch bei dem konstanten Anteil der Absorption beobachtet. Die gestrichelten Linien in Abb. 22, die die Kurve 2 in Abb. 22 zu höheren Dichten verlängern, sollen qualitativ das Temperaturverhalten der Absorptionskanten zeigen. Der konstante Anteil der Absorption wurde dabei von den K-Werten der Kanten abgezogen und die so korrigierte Lage der Absorptionskanten bei den einzelnen Messungen gegen die Dichte aufgtragen. Für Temperaturen, die nur wenig oberhalb der kritischen Temperatur lagen, war ein deutliches Abknicken der Kurven oberhalb

der Dichte 3 gcm^{-3} zu beobachten. Das bedeutet, daß die Rotverschiebung der Kanten in Abhängigkeit von der Dichte sich wieder vergrößert. Um sicher zu sein, daß dieser Effekt nicht durch den konstanten Anteil der Absorption vorgetäuscht wurde, mußte die Lage der Absorptionskanten, wie oben erwähnt, korrigiert werden. Diese Korrektur ließ sich nur bei den Messungen durchführen, bei denen der konstante Anteil nicht zu groß war. In Abb. 22 ist die Lage der Kanten qualitativ als Fortsetzung a der Kurve 2 eingezeichnet. Mit zunehmender Temperatur (Fortsetzung b und c) wird das Abknicken weniger deutlich. Bei den höchsten gemessenen Temperaturen (1724°C und 1742°C) ist kein Knick mehr zu beobachten. Wegen der experimentell nur schwer zu bestimmenden Temperatur innerhalb des Quecksilberfilms und weil genaue Dichtewerte fehlen, kann die beobachtete Temperaturabhängigkeit nur qualitativ sein. Der Effekt liegt aber in jedem Falle außerhalb des abgeschätzten Fehlerbereichs, sodaß die Richtung der Temperaturabhängigkeit eindeutig festliegt. Betrachtet man die Absorption bei konstanter Dichte (oberhalb von 3 gcm^{-3}), so wird sie mit zunehmender Temperatur kleiner. Dasselbe gilt auch für den konstanten Anteil der Absorption. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 dargestellt. Es soll noch einmal betont werden, daß die Richtung der Temperaturabhängigkeit eindeutig ist, sie aber nicht quantitativ gemessen werden kann. Das gilt auch für den konstanten Anteil der Absorption, dessen Absorptionskonstanten bei der Energie $\hbar\omega$ = 0,7 eV in der Abb. 24 in Abhängigkeit von der Dichte bei verschiedenen Temperaturen eingetragen sind. Die eingezeichneten Geraden sollen nur die Punkte mit etwa gleicher Temperatur verbinden, aber nichts Quantitatives über die Form der Temperatur- und Dichteabhängigkeit aussagen. Den Messungen läßt sich als qualitative Information entnehmen: Die Temperaturabhängigkeit wird mit steigender Dichte in Richtung auf die kritische Dichte von 5,3 gcm^{-3} größer.

Sowohl die Richtung der Temperaturabhängigkeit als auch ihre Größe lassen sich mit dem weiter oben beschriebenen Modell (vgl. Gleichung 4) nicht direkt erklären. Dieser Punkt wird

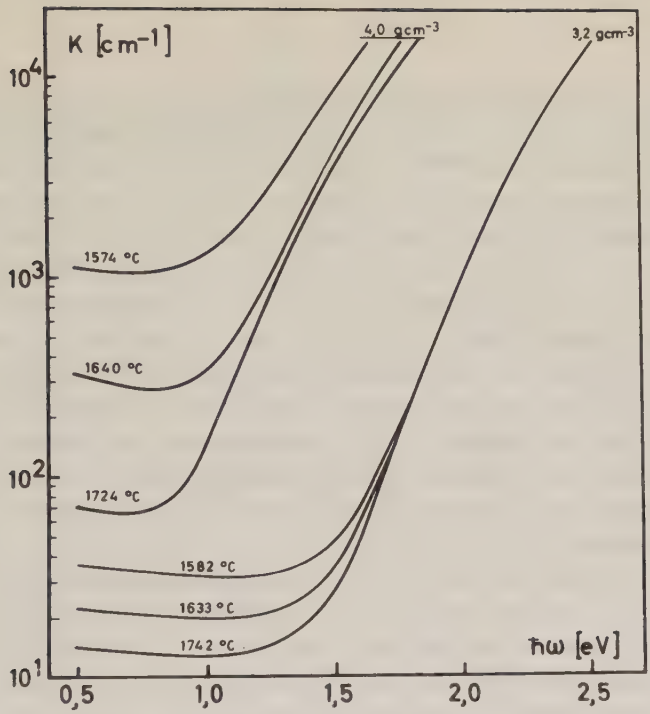


Abb. 23 Temperaturabhängigkeit von K

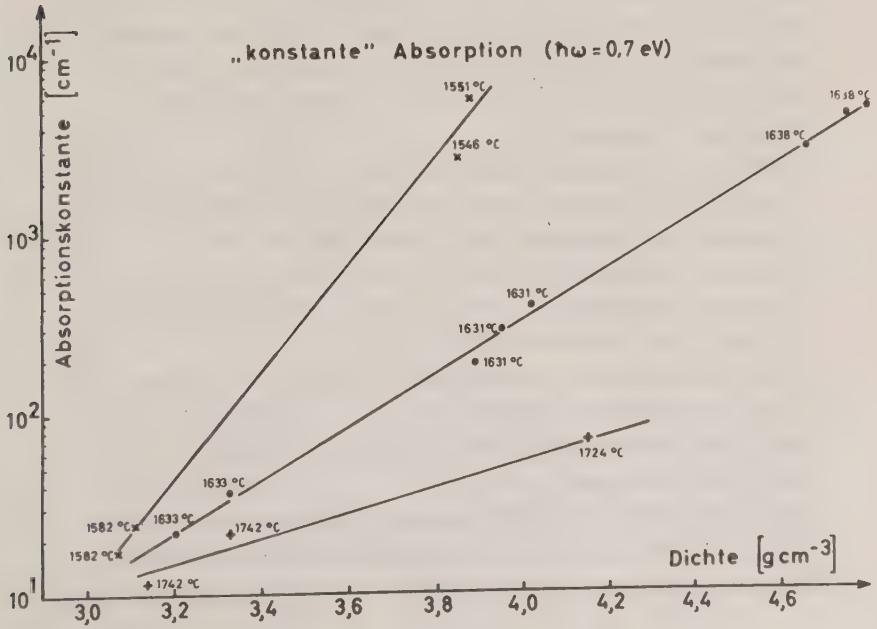


Abb. 24

weiter unten nocheinmal aufgegriffen.
Die Messungen der elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften des überkritischen verdichteten Quecksilbers waren Anlaß zu einer Reihe von theoretischen Arbeiten über die Bandstruktur des expandierten Quecksilbers. Es wurde versucht mit Hilfe verschiedener üblicher Verfahren für Bandstrukturrechnungen die starke Dichteabhängigkeit dieser Eigenschaften zu erklären. Eine wichtige Größe ist dabei diejenige Dichte, bei der sich eine Energielücke bildet, d.h. bei der eine Trennung von Valenz- und Leitungsband auftritt. Dieser Dichte oder besser diesem Dichtebereich entspräche in der Einelektronennäherung der Festkörperphysik der Übergang vom metallischen in den halbleitenden Zustand.
Erste Bandberechnungen für expandiertes Quecksilber wurden von Devillers und Ross (L 45) durchgeführt. Sie berechneten mit Hilfe einer Pseudopotentialmethode die Energiebänder für einen hypothetischen Quecksilberkristall mit kubisch raumzentrierter, kubisch flächenzentrierter und rhomboedrischer Struktur. Unabhängig von der Struktur berechnen sie eine Dichte von 8,5 gcm^{-3} für das Ausbilden einer Energielücke. Da sie ein empirisches Pseudopotential passend für metallisches Quecksilber verwendeten, wurde von ihnen die Dichteabhängigkeit für Dichten kleiner als 5 gcm^{-3} nicht mehr berechnet.
Overhof et. al. (L 46) benutzten die relativistische KKR-Rechnung für expandiertes Quecksilber mit fcc und einfach kubischer (sc) Struktur. Sie finden eine von der Struktur abhängige Dichteabhängigkeit der Energielücke und das Ausbilden der Energielücke bei 9,3 gcm^{-3} für fcc-Gitter und 5,5 gcm^{-3} für sc-Gitter.
Strukturabhängigkeit fanden auch Fritzson und Berggren (L 47) für gleiche Rechnungen nach der OPW-Methode. Sie erhielten: 6,5 gcm^{-3} für fcc-, 5,5 gcm^{-3} für bcc- und 4 gcm^{-3} für sc-Gitter.
Mattheiss und Warren (L 48) gingen ebenfalls vom kristallinen Quecksilber aus. Sie hielten den Abstand nächster Nachbarn im Gitter konstant und änderten nur die Koordi-

nationszahl durch Wahl der verschiedenen Gittertypen, um die Dichteabhängigkeit zu erhalten.
Yonezawa et. al. (L49) berechneten die Zustandsdichte für ungeordnetes fluides Quecksilber nach einer "tight-binding"-Methode. Danach sollte sich bei einer Dichte 2 - 4 gcm^{-3} eine Energielücke ausbilden.
Die Rechnungen, die von hypothetischen Quecksilberkristallen ausgehen, können natürlich nur als grobe Näherung für fluides Quecksilber angesehen werden. Zur Beschreibung des realen Verhaltens, wie es im Experiment beobachtet wird, müssen noch zusätzliche Informationen bzw. Annahmen über den fluiden Zustand des Quecksilbers mit einbezogen werden. Dabei kann man z.B. , wie schon oben erwähnt, die Änderung der Koordinationszahl bei Expansion des Quecksilbers heranziehen, oder die Änderung der Dichtefluktuationen bei Variation von Dichte und Temperatur betrachten. Beides wird u.a. von Overhof et.al. benutzt, um die Modellrechnungen mit den Absorptionsmessungen zu vergleichen. Das Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung in der Dichteabhängigkeit der Energielücke E_g. Auch der exponentielle Teil der Absorptionskanten wird qualitativ richtig wiedergegeben. Da die Rechnung nur von Interbandübergängen ausgeht, kann der "konstante" Anteil, der weiter oben auf Intrabandübergänge zurückgeführt wurde, natürlich nicht berücksichtigt werden.
Neben der Dichteabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des verdichteten Quecksilbers, die im Rahmen der existierenden theoretischen Modelle qualitativ richtig wiedergegeben werden, ist auch noch die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte von Interesse. Hier fehlen aber zuverlässige quantitative experimentelle Daten für alle Eigenschaften und zwar aus folgenden experimentellen Gründen:

- Die meisten Messungen können nicht isochor durchgeführt werden (z.B. auch die hier beschriebenen optischen Messungen). Daher müssen die bei konstantem Druck erhaltenen Meßwerte mit Hilfe von p-V-T-Daten, die z.T. erhebliche Fehler aufweisen, auf konstante Dichte umgerechnet werden. In die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte geht also neben dem eigentlichen Meßfehler noch ein Fehler aus den Dichten ein.

- Da die Messungen an überkritischem Quecksilber (also T größer 1490 °C) durchgeführt werden, ist der zur Verfügung stehende Temperaturbereich zusätzlich noch relativ klein. Bei 1800 °C liegt die Grenze der Verwendbarkeit der üblichen Keramikmaterialien, wie z.B. Korund.

Es sind auch noch keine Versuche unternommen worden, die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichte zu berechnen, um sie eventuell mit Experimenten zu vergleichen. Der große Temperatureffekt, der mit zunehmender Dichte (oberhalb 3 gcm^{-3}) bei den optischen Messungen beobachtet wird (Abb. 23) ist wahrscheinlich auch nicht auf eine temperaturabhängige Zustandsdichte zurückzuführen, denn starke Änderungen in N(E) mit der Temperatur sollten sich auch in der Form der Absorptionskanten bemerkbar machen. Es wird jedoch mit zunehmender Temperatur nur eine Verschiebung der Kurven zu kleineren K-Werten beobachtet. Die Form bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit erhalten. Eine mögliche Erklärung der starken Temperaturabhängigkeit durch die in der Nähe des kritischen Punktes sehr groß werdenden Dichtefluktuationen kann, wegen mangelnder Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Kompressibilitäten, leider nicht erfolgen.

Ein wichtiges ungelöstes Problem in der Theorie der optischen Absorption in kondensierter Phase, also Festkörper oder dichtes fluides System, ist die sinnvolle Abgrenzung des oben beschriebenen Modells für die Interbandabsorption zu kleinen Dichten hin. Die Annahme, daß man das Übergangsmoment zwischen Zuständen in verschiedenen Bändern unabhängig von der Energie bei allen Dichten setzen kann, beruht wesentlich darauf, daß die Zustände durch nichtlokalisierte Wellenfunktionen beschrieben werden können (L 36). Bei sehr kleinen Dichten werden aber sowohl die Zustände im 6s-Band wie auch im höheren 6p-Band durch lokalisierte Wellenfunktionen beschrieben werden müssen. Der Übergang von lokalisierten zu nichtlokalisierten Zuständen in einem der Bänder sollte einen deutlichen Einfluß auf das Übergangsmoment, also auf die Absorptionsintensität, haben. Die Dichteabhängigkeit der Intensität bei

konstanter Wellenlänge (Photonenenergie) sollte sich in diesem Bereich deutlich ändern. Eine solche Änderung wird in der Tat durch den relativ scharfen Knick in den Kurven der Abb. 22 bei $\rho = 1{,}5\ gcm^{-3}$ angezeigt. Es kann wohl angenommen werden, daß hier erstmalig ein experimenteller Hinweis vorliegt, daß der Übergang von lokalisierten zu nichtlokalisierten Zuständen in einem Band bei relativ hohen Dichten einsetzt. Das steht im Gegensatz zu theoretischen Abschätzungen von Devillers (L 50), der eine Dichte von $0{,}6\ gcm^{-3}$ als Mindestwert für den Beginn einer sinnvollen Beschreibung durch Bänder mit nichtlokalisierten Zuständen angibt.

IV. Messung der Emission

Eine qualitative Überprüfung der gemessenen Absorption ist zusätzlich möglich durch einen Vergleich mit der Eigenstrahlung des verdichteten Quecksilbers. Sie wurde zuerst von J. Bender (L 51) bei dem Versuch beobachtet, den kritischen Punkt des Quecksilbers in Quarzkapillaren zu bestimmen. Bei den extremen Bedingen der Messungen ist die Bestimmung absoluter Intensitäten nicht möglich. Daher wurden die Intensitäten nur relativ zu einem schwarzen Strahler (Eichlampe) gemessen. Dieses Verfahren ist schon weiter oben beschrieben worden. Im Folgenden wird daher nur eine kurze Darstellung der Ergebnisse gegeben.

IV.1 Zusammenstellung der benutzten Gleichungen

Die Strahlung eines Körpers wird im wesentlichen charakterisiert durch die Absorptionsintensität der Wärmestrahlung im betrachteten Wellenlängenbereich, d.h. durch den Brechungsindex n und die Absorptionskonstante K. Die Zahl der möglichen Frequenzen im Frequenzintervall ν und $\nu + d\nu$ ist: $8\pi\nu^2 d\nu / v^3$ mit $v = c/n$ (= Lichtgeschwindigkeit im Material). Die Zahl

der Photonen pro Volumeneinheit ergibt sich zu:

$$q(\nu)d\nu = \frac{8\pi\,\nu^2 d\nu}{v3(\exp(h\nu/kT)-1)}$$

Die Absorption im Abstand dx ist: q·Kdx und in der Zeit dt: q·v·Kdt. Das muß gleich der Bildungsgeschwindigkeit der Photonen $r_\nu d\nu dt$ sein. Daraus folgt:

$$r_\nu d\nu = \frac{8\pi K\,\nu^2 d\nu}{v^2(\exp(h\nu/kT)-1)}$$

oder:

$$-r_\nu d\nu = rd\lambda = \frac{8\pi Kcn^2\lambda^{-4}d\lambda}{\exp(h\nu/kT)-1} \qquad \lambda = \text{Wellenlänge im Vakuum}$$

Diese Strahlung wird im Raumwinkel 4π erzeugt. Damit ergibt sich für einen kleinen Winkel $d\omega$ die Bildungsgeschwindigkeit der Photonen pro Volumen- und Wellenlängeneinheit zu:

$$rd\omega = n^2 \cdot K \cdot Q \cdot d\omega / \pi$$

hier ist: $Q = 2\pi c\lambda^{-4}/\exp(h\nu/kT)-1$

die Planck-Funktion.

Berücksichtigt man die vielfachen Reflexionen in der planparallelen Scheibe des durch n und K charakterisierten Materials, so findet man für die senkrecht austretende Strahlung pro Oberflächeneinheit:

$$\frac{Q}{\pi}\,\frac{(1-R)(1-T)}{1-RT}\,d\Omega$$

R = Reflexion an der Oberfläche, T = Transmission der Probe mit der Dicke d, $d\Omega = n^2 d\omega$ = Winkel, in den die Strahlung gebrochen wird.

Die Strahlung des schwarzen Körpers ist gleich $Qd\Omega/\pi$. Den Faktor (1-R)(1-T)/(1-RT) bezeichnet man als den spektralen Emissionsgrad ε .

$$\varepsilon = \frac{(1-R)(1-T)}{1-RT}$$

ε ist nur noch durch R vom Brechungsindex n abhängig. Für die Grenzfälle sehr starker bzw. sehr schwacher Absorption ergibt sich:

$T \longrightarrow 0$: $\varepsilon \longrightarrow (1-R)$

$T \longrightarrow 1$: $\varepsilon \longrightarrow 0$

D.h. der Emissionsgrad sollte für Quecksilber bei kurzen Wellenlängen groß sein und an der Absorptionskante stark abfallen. Aus den Emissionsmessungen können also zusätzliche Informationen über den Verlauf der Absorptionskanten erhalten werden. (Messungen der absoluten Intensitäten würden in Verbindung mit den Absorptionsmessungen noch zusätzlich die Bestimmung von R ermöglichen)

IV.2. Auswertung der Meßergebnisse

Aus den mit einem Schreiber registrierten Meßkurven, die die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergeben, wurden bei etwa 80 Wellenlängen des Bereichs von 300 nm bis 2500 nm die Werte abgelesen und auf Lochstreifen gegeben. Die weitere Auswertung erfolgte mit einem Rechner.
Im ersten Schritt wurden die Eichfaktoren ermittelt. Dazu wurden die Werte, die aus der Messung der geeichten Wolframbandlampe stammten, mit den Werten der Planck-Kurve bei den entsprechenden Wellenlängen und Temperaturen verglichen. Auf diese Weise konnte die relative Empfindlichkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt werden (Näheres siehe S 19). Im nächsten Schritt wurden die Quecksilbermessungen mit den aus mehreren Messungen gemittelten Eichfaktoren multipliziert. Das Ergebnis ist für eine Meßreihe in Abb. 7 dargestellt. Die unterste Kurve gibt die Emission der leeren Zelle wieder, während die oberste Kurve der Messung mit dem höchsten Druck entspricht. (Hier konnte keine Durchlässigkeit mehr gemessen werden, T = 0). Der Abb. läßt sich entnehmen, daß die Intensität von leerer Zelle und gefüllter Zelle sich etwa um einen Faktor 4 unterscheidet. Das ist wesentlich größer als der abgeschätzte maximale Fehler von etwa 25 %.
Um nur die Emission des Quecksilbers zu erhalten, wurde die Strahlung der leeren Zelle von den Messungen mit gefüllter Zelle abgezogen. Das Ergebnis zeigt die Abb. 26 . Die Emission wurde bei einer Quecksilberschicht von 1 mm Dicke und drei verschiedenen Temperaturen gemessen. Um die einzelnen Temperaturen vergleichen zu können, wurde die Emission bei höchstem Druck gleich 100 % gesetzt und die übrigen Kurven

darauf bezogen. Man sieht in den Abb.en 26a - 28a wieder deutlich die Rotverschiebung der Kanten mit dem Druck. Einen Vergleich der drei Messungen zeigt die Abb. 25 , in der die Lage der Kanten (Wert bei 50 %) gegen die Dichte aufgetragen ist. Die Emissionsmessungen sind eine Ergänzung und gute Bestätigung der Absorptionsmessungen. Selbst der Knick in den Kurven der Abb. 25 liegt in demselben Dichtebereich, nämlich um 1,5 gcm^{-3}.

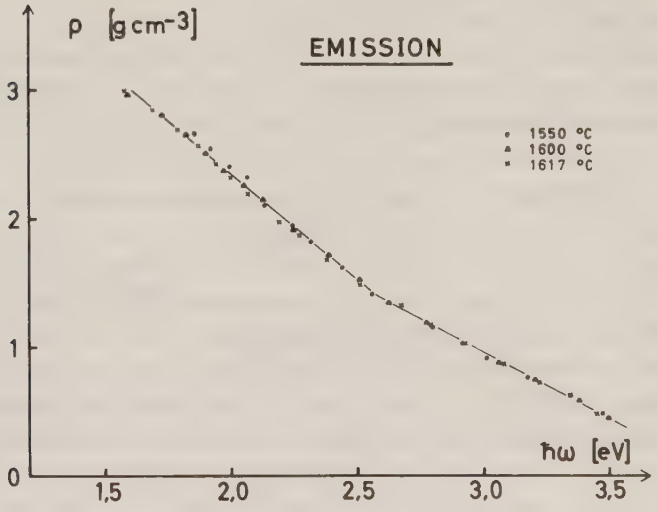


Abb. 25

V. Folgerungen und abschließende Zusammenfassung

Abschließend sollen die erhaltenen Aussagen noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit einiger Absorptionsbanden des Quecksilbers bei relativ kleinen Drucken bestätigen die seit langem bekannte Bildung von Dimeren im Quecksilber-

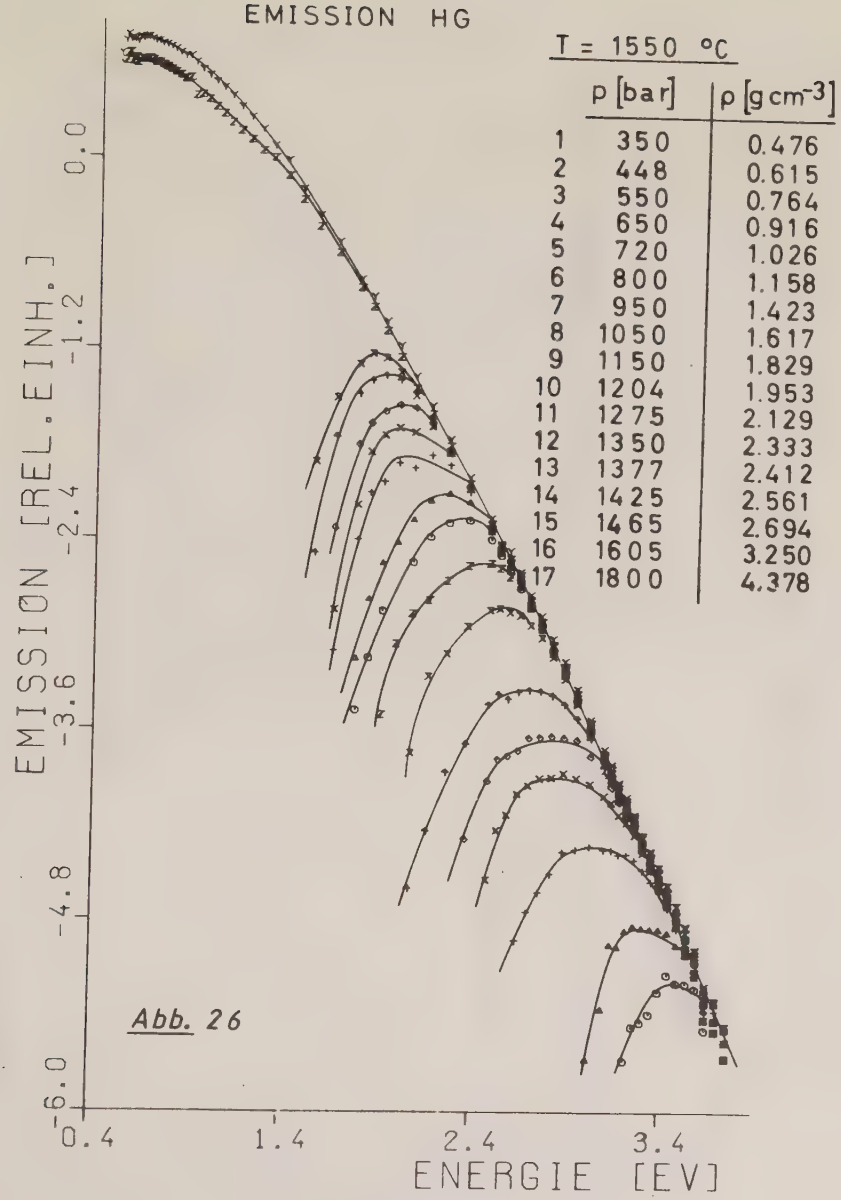

EMISSION HG
T = 1550 °C
p [bar] | ρ [g cm⁻³]
1 350 0.476
2 448 0.615
3 550 0.764
4 650 0.916
5 720 1.026
6 800 1.158
7 950 1.423
8 1050 1.617
9 1150 1.829
10 1204 1.953
11 1275 2.129
12 1350 2.333
13 1377 2.412
14 1425 2.561
15 1465 2.694
16 1605 3.250
17 1800 4.378
EMISSION [REL. EINH.]
0.0
-1.2
-2.4
-3.6
-4.8
-6.0
0.4
1.4
2.4
3.4
ENERGIE [EV]

Abb. 26

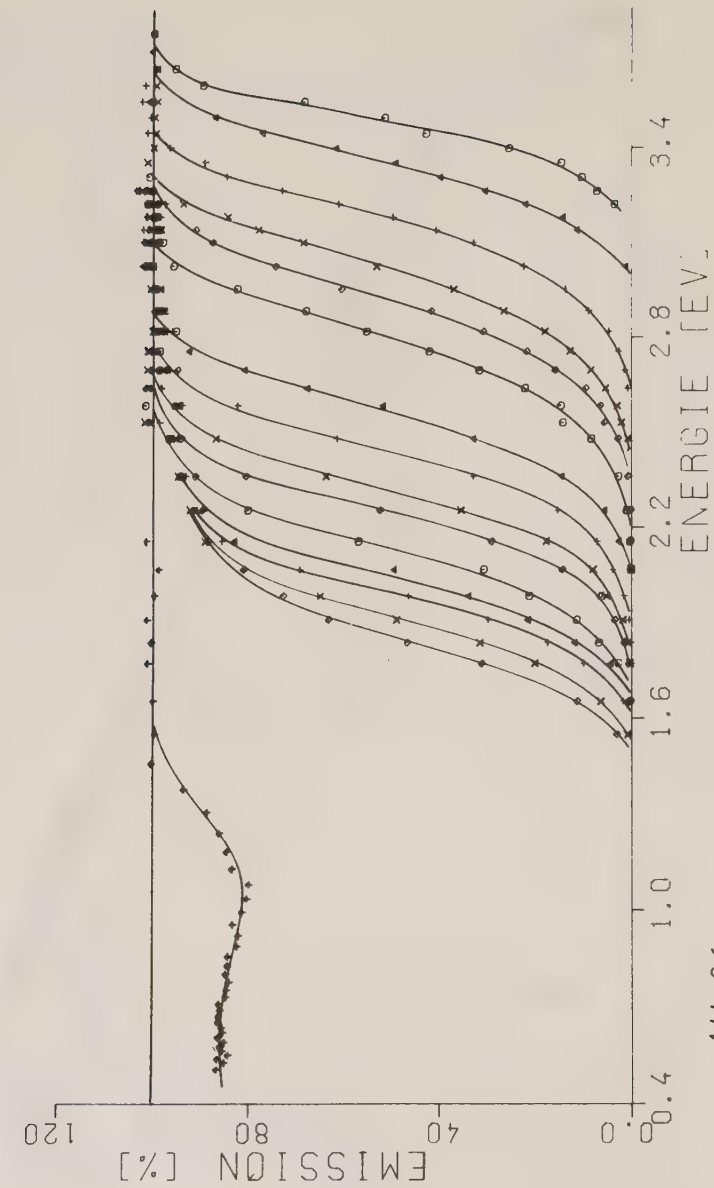


Abb. 26a

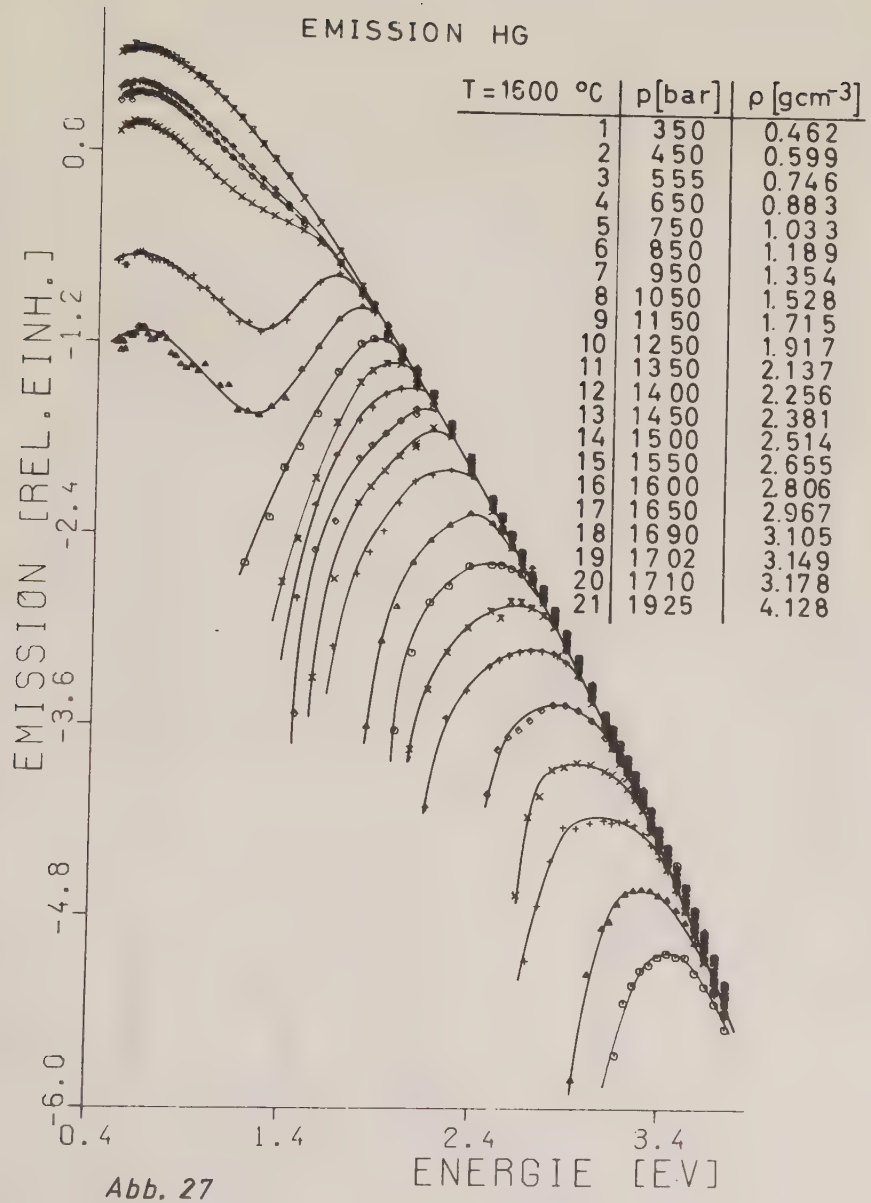
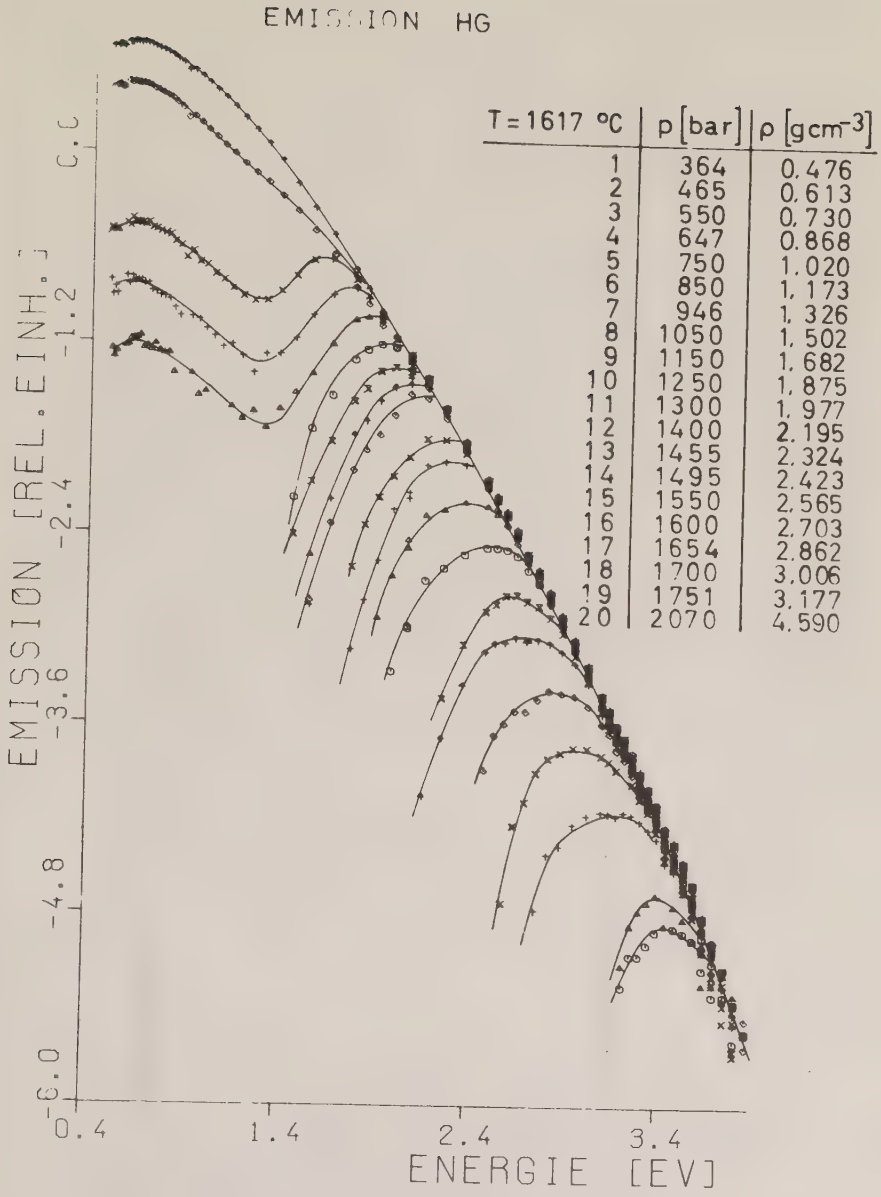

EMISSION HG
T = 1600 °C | p[bar] | ρ [gcm⁻³]
1 350 0.462
2 450 0.599
3 555 0.746
4 650 0.883
5 750 1.033
6 850 1.189
7 950 1.354
8 1050 1.528
9 1150 1.715
10 1250 1.917
11 1350 2.137
12 1400 2.256
13 1450 2.381
14 1500 2.514
15 1550 2.655
16 1600 2.806
17 1650 2.967
18 1690 3.105
19 1702 3.149
20 1710 3.178
21 1925 4.128
EMISSION [REL. EINH.]
0.0
-1.2
-2.4
-3.6
-4.8
-6.0
0.4
1.4
2.4
3.4
ENERGIE [EV]

Abb. 27

Abb. 27a



T = 1617 °C	p [bar]	ρ [gcm^{-3}]
1	364	0.476
2	465	0.613
3	550	0.730
4	647	0.868
5	750	1.020
6	850	1.173
7	946	1.326
8	1050	1.502
9	1150	1.682
10	1250	1.875
11	1300	1.977
12	1400	2.195
13	1455	2.324
14	1495	2.423
15	1550	2.565
16	1600	2.703
17	1654	2.862
18	1700	3.006
19	1751	3.177
20	2070	4.590

Abb. 28

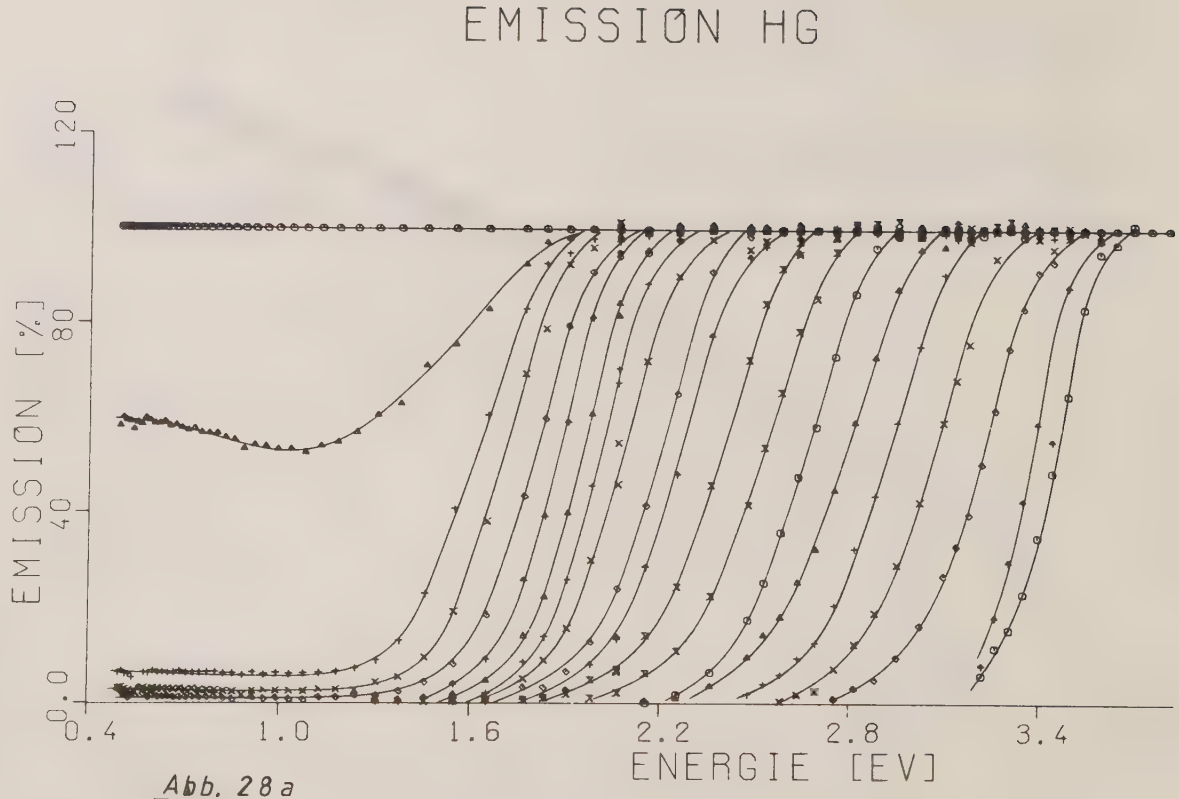


Abb. 28a

dampf, die allerdings bisher nur bei sehr kleinen Drucken untersucht war. Die Banden konnten bis zu Drucken von über 100 bar bei den entsprechenden Temperaturen qualitativ beobachtet werden. Neben der Molekülbande bei 234,1 nm tritt bei erhöhten Drucken eine zusätzliche Absorption im Wellenlängenbereich kleiner als 253,7 nm (Resonanzlinie) auf, die wahrscheinlich ebenfalls auf eine Absorption durch Quecksilberdimere zurückzuführen ist. Bei Drucken größer als 100 bar wird die Absorption in diesem Wellenlängenbereich so stark, daß sie aus experimentellen Gründen nicht mehr gemessen werden konnte. Die höchste Dichte, bei der noch eine Durchlässigkeit auf der kurzwelligen Seite der Resonanzlinie gefunden wird, beträgt 0,69 gcm^{-3}. Das bedeutet, daß bei dieser Dichte das $6\,^3P_1$ - Niveau des Quecksilberatoms vom $6\,^3P_2$ - Niveau getrennt ist und noch keine vollständige Überlappung auf Grund der Druckverbreiterung erfolgt ist.

Am Beispiel der Atom- und Molekülbanden wird gezeigt, daß sich der Verlauf der Gesamtabsorption durch eine Bande in Abnängigkeit von der Dichte auch durch den Verlauf der Intensität bei einer Wellenlänge innerhalb der Bande im Rahmen der Meßgenauigkeit wiedergeben läßt. Dieses Ergebnis ist Grundlage für ein einfaches Modell, das für Messungen im mittleren Druckbereich angewendet werden kann.
Dabei wird angenommen, daß der Quecksilberdampf (auch bei überkritischen Temperaturen) aus Hg_n-Clustern besteht. Mit aus den Absorptionskurven berechneten Cluster-Konzentrationen lassen sich gemessene p-V-T-Daten des Quecksilbers im Bereich 0 bis 2,5 gcm^{-3} mit überraschend guter Genauigkeit wiedergeben.

Die Absorptionskanten bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur (1490 °C) im Dichtebereich von 0,5 gcm^{-3} bis etwa 5 gcm^{-3} zeigen bei konstanter Dichte einen steilen Anstieg mit der Energie. Diese Absorptionskanten können im Rahmen des Bändermodells diskutiert werden. Wie bei amorphen Halbleitern wird angenommen, daß keine scharfe Energielücke mit Singularitäten an den Bandkanten existiert,

sondern daß die Zustandsdichte sich in die Energielücke hinein fortsetzt und sich ein Minimum in N(E) bildet. Unter der Bedingung, daß $N_V(E)$ gleich $N_C(-E)$ ist, also, daß Valenz- und Leitungsband symmetrisch sind, wird für die Bandform Folgendes angenommen:
Für Energien weit entfernt von E_f, der Fermienergie, eine parabolische Abhängigkeit, also $N(E) \propto E^{1/2}$, und für Energien nahe der Bandkante $N(E) \propto \exp(-bE^2)$, also eine gaußförmige Abhängigkeit, die aufgrund der vorhandenen Dichtefluktuationen plausibel erscheint.
Die Größe der Energielücke wird als Abstand der Nullpunkte der parabolischen Funktionen definiert. Mit dieser Form der Zustandsdichte lassen sich die gemessenen Absorptionskurven innerhalb der Meßgenauigkeit gut wiedergeben.
Die Absorptionskanten können Interbandübergängen zugeordnet werden, während der konstante Anteil der Absorption bei kleinen Energien nach Mott und Hindley (L 41, L 42) den Intrabandübergängen zugeordnet werden kann.

Die Lage der Absorptionskanten ist stark dichteabhängig. Sie verschieben sich mit zunehmender Dichte zu kleineren Energien. Wegen der Überlagerung durch den konstanten Anteil der Absorption kann aus experimentellen Gründen das Schließen der Energielücke nicht beobachtet werden.

Neben der Dichteabhängigkeit wird auch eine Temperaturabhängigkeit beobachtet und zwar wird bei Dichten größer als 3 gcm^{-3} die Absorption mit zunehmender Temperatur kleiner. Unterhalb der Dichte 3 gcm^{-3} wird innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Aus der Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit erst bei erhöhter Dichte auftritt und daß sie mit steigender Dichte in Richtung auf die kritische Dichte stark zunimmt, läßt darauf schließen, daß Dichtefluktuationen die Ursache sind. Quantitative Aussagen können nicht gemacht werden, da die bisher gemessenen Kompressibilitäten des Quecksilbers in diesem Bereich keine ausreichende Genauigkeit haben.

Ein weiterer Effekt, der Absorptionsintensität in Abhängigkeit von der Dichte betrifft, wird sowohl bei den Absorptions- als auch bei den Emissionsmessungen beobachtet:
Unterhalb der Dichte von 1,5 gcm^{-3} nimmt die Absorption bei gleicher Zunahme der Teilchenzahl wesentlich stärker zu als oberhalb dieser Dichte. Ursache dafür ist wahrscheinlich die Dichteabhängigkeit des Übergangsmatrixelements.

Ergänzt und bestätigt werden die Absorptionsmessungen durch die Emission des Quecksilbers, die bei einer Schichtdicke des Quecksilberfilms von 1 mm und drei verschiedenen Temperaturen im selben Dichtebereich gemessen wurde. Auch hier zeigt sich bei gleicher Zunahme der Teilchenzahl ein Wechsel in der Intensität unter- und oberhalb der Dichte 1,5 gcm^{-3}.

LITERATURVERZEICHNIS

L 1 W. Finkelnburg und Th. Peters, Handbuch der Physik, S. 79, Bd. 18, Springer-Verlag, Berlin 1957

L 2 St. Robin, Simone Robin, J. Phyique Radium, 17,143 (1956)

L 3 F. Hensel, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1154 (1966)

L 4 D.R. Postill, R.G. Ross, N.E. Cusack, Advan. Phys. 16, 493 (1967)

L 5 R.W. Schmutzler, F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 531 (1972)

L 6 H.P. Pfeifer, W.F. Freyland, F. Hensel, Phys. Lett. 43 A, 111 (1973)

L 7 W.F. Freyland, F.Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 347 (1972)

L 8 M. Ross, B.J. Alder, J. Chem. Phys. 46, 4203 (1967)

L 9 J.O. Hirschfelder, S.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954)

L 10 J.K. Kikoin, A.R. Sechenkov, Phys. Metals Metallogr. 24, 5 (1967)

L 11 R.W. Schmutzler, Dissertation, Karlsruhe 1971

L 12 U. Evan, J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 28, 31 (1972)

L 13 H. von Tippelskirch, E.U. Franck, F. Hensel, J. Kestin, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 889 (1975)

L 14 V. El-Hanany, W.W. Warren, Phys. Rev. Lett. 34, 1276 (1975)

L 15 N.F. Mott, Phil. Mag. 17, 1259 (1968)

L 16 M.H. Cohen, H. Fritsche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22, 1065 (1969)

L 17 N.F. Mott, Phil. Mag. 13, 989 (1966)

L 18 P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958)

L 19 F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 847 (1958)

L 20 H. Uchtmann, Diplomarbeit, Karlsruhe, 1970

L 21 W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren
Berlin, Springer-Verlag 1938

L 22 W. Steubing, Phys. ZS. 10, 787 (1909)

L 23 S. Mrozowski, Acta Phys. Polonica, S. 217 (1934)

L 24 W. Finkelnburg, Z. Phys. 81, 781 (1933)

L 25 M. Born, Optik, Julius Springer, Berlin 1933

L 26 V. Weißkopf, Z. Phys. 75, 287 (1932)

L 27 W. Orthmann, P. Pringsheim, Z. Phys. 46, 160 (1927)

L 28 G. Traving, Über die Theorie der Druckverbreiterung
von Spektrallinien, Verlag G. Braun, Karlsruhe

L 29 W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik,
Springer-Verlag 1958

L 30 J.A. Galt, H.L. Welsh, Can. J. Phys. 35, 98 (1957)

L 31 P. Laporte, A. Leycuras, Revue de Physique Applicée
7, 193 (1972)

L 32 W. Hefner, Dissertation (vorläufige Ergebnisse)

L 33 R.W. Schmutzler (private Mitteilung)

L 34 P.J. Harbour, J. Phys. B, 4 528 (1971)

L 35 J.S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, 2nd ed.
Butterworth 1969

L 36 N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-
crystalline materials, Clarendon, Oxford 1971

L 37 R. Evans, J. Phys. C, Metal Phys. Suppl. 2,137 (1970)

L 38 F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953)

L 39 J.D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev. 5 b, 594 (1972)

L 40 J. Tauc, Amorphous and liquid semiconductors, Plenum Press, New York 1974

L 41 N.K. Hindley, J. Non-Crystalline Solids, 5, 17 (1970)

L 42 N.F. Mott, Phil. Mag. 19, 835 (1969)

L 43 S. Bronch-Buvich, J. Non-Crystalline Solids, 4, 4 (1970)

L 44 T.P. Eggarter, M.H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 25,807 (1970)

L 45 MAC Devillers, R.G. Ross, J. Phys. F, Metal Phys. 5, 73 (1975)

L 46 H. Overhof, H. Uchtmann, F. Hensel, J. Phys. F, Metal Phys. 6, 523 (1976)

L 47 P. Fritzson, K.F. Berggren, Solid State Commun. 19, 385 (1976)

L 48 L. Mattheiss, W.W. Warren, Phys. Rev. B, 16, 624 (1977)

L 49 F. Yonezawa, Y. Ishida, F. Martino, S. Asano, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 30 (1977), Chapter3, 385

L 50 MAC Devillers, J. Phys. F, Metal Phys. 4, L236 (1974)

L 51 J. Bender, Phys. ZS. 16, 246 (1915)
J. Bender, Phys. ZS. 19, 410 (1918)

Herrn Prof. Dr. F. Hensel gilt mein herzlicher Dank
für die Betreuung während der Arbeit.

Dankbar erwähnen möchte ich auch die Herren Mechanikermeister der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe W. Baltz und H. Ernesti, die durch Ideen und Ausführung wesentlich zum Gelingen der Experimente beigetragen haben.

Lebenslauf

Hermann Uchtmann, geboren am 16. 6. 1944 als zweites Kind des Studiendirektors Dr. Hermann Uchtmann und seiner Ehefrau Magdalene, geb. Block

1951 - 1957	Besuch der Volksschule in Bremen
1957 - 1964	Besuch des Gymnasiums an der Hermann-Böse-Str. in Bremen
April 1964	Abitur
1.4. 1964 - 31.3. 1966	Dienst in der Bundeswehr, Austritt als Unteroffizier der Reserve
1. 4. 1966	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Karlsruhe
23.4. 1968	Diplom-Vorprüfung, Universität Karlsruhe
25.9. 1970	Diplom-Hauptprüfung, Universität Karlsruhe
Okt. 1970	Beginn der Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe und Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter
Juni 1974	Fortsetzung der Arbeit am Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg